

SÉRIE A, n° 734

N° D'ORDRE

1504

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul CLAUSMANN

Lauréat de l'Institut
Préparateur à la Faculté de Médecine

- 1^{re} THÈSE.** — ÉTUDE DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SOLAIRE
SUR QUELQUES MÉLANGES GAZEUX.
- 2^e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juin 1913, devant la Commission d'examen

MM. BOUTY.....	<i>Président</i>
HALLER.....	{ <i>Examineurs.</i>
G. URBAIN.....	

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

—
1913

ÉTUDE DE L'ACTION CHIMIQUE
DE
LA LUMIÈRE SOLAIRE
SUR
QUELQUES MÉLANGES GAZEUX

PUBLICATIONS DE L'AUTEUR

Origines alimentaires de l'arsenic (en collaboration avec M. le professeur A. Gautier). C. R., t. 139, p. 101, 1904.

Sur quelques difficultés que présente le dosage de l'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux (en collab. avec M. le professeur A. Gautier). C. R., t. 142, p. 485, 1906.

Action de l'ozone sur l'oxyde de carbone. C. R., t. 150 p. 1332. 1910.

Action du fer et de ses oxydes au rouge sur l'oxyde de carbone ; applications à quelques données géologiques (avec M. le professeur A. Gautier). C. R., t. 151, p. 16, 1910.

Action des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ou d'acide carbonique et d'hydrogène sur les oxydes de fer (avec M. le professeur A. Gautier). C. R., t. 151, p. 355, 1910.

Dosage du brome en présence des chlorures et des bromures (Bull. Soc. Chim., (4), t. 9, p. 188, 1911).

Contribution numérique à l'étude de l'excrétion urinaire de l'azote et du phosphore. La créatinine (avec M. le professeur L. C. Maillard). Journal de physiol. et de pathol. générale, t. 12, p. 183, 1910.

Recherche et dosage des plus faibles traces de fluor dans les minéraux, les eaux, et les tissus vivants.

Détermination et dosage colorimétrique des plus faibles quantités de fluor.

Contrôle de la nouvelle méthode de dosage du fluor. Caractéristique des plus faibles traces de ce corps (avec M. le professeur A. Gautier). C. R., t. 154, p. 1469-1670-1753, 1912.

Le fluor dans l'organisme animal. — A. Peau et ses appendices. — B. Os, cartilages et tendons (en collab. avec M. le professeur A. Gautier), C. R., t. 156, 5 et 13 mai 1913.

SÉRIE A, N° 734

N° D'ORDRE

1504

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul CLAUSMANN

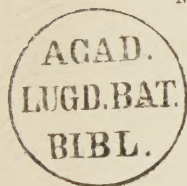
Lauréat de l'Institut
Préparateur à la Faculté de Médecine

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SOLAIRE
SUR QUELQUES MÉLANGES GAZEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juin 1913, devant la Commission d'examen

MM. BOUTY.....	<i>Président</i>
HALLER.....	} <i>Examineurs.</i>
G. URBAIN.....	



PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Prof.* Mécanique analytique et mécanique céleste.
Doyen honoraire..... G. DARBOUX. — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { Ch. WOLF.
 { J. RIBAN.

Professeurs LIPPMANN..... Physique.
 BOUTY..... Physique.
 BOUSSINESQ..... Physique mathém. et calcul des probabilités.
 PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 Y. DELAGE..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
 G. BONNIER..... Botanique.
 DASTRE..... Physiologie.
 KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 VÉLAIN..... Géographie physique.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Physique — —
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique rationnelle.
 HAUG..... Géologie.
 HOUSSAY..... Zoologie.
 H. LE CHATELIER..... Chimie.
 G. BERTRAND..... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE... Physique générale.
 CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie.
 Emile BOREL... Théorie des fonctions.
 MARCHIS..... Aviation.
 Jean PERRIN... Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
 ABRAHAM..... Physique.
 MATRUCHOT..... Botanique.
 CARTAN..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 Cl. GUICHARD... Mathématiques générales.
 N..... Application de l'analyse à la géométrie.
 N..... Histologie.

Professeurs-adjoints... PUISEUX..... Mécanique et astronomie.
 LEDUC..... Physique.
 MICHEL..... Minéralogie.
 HÉROUARD..... Zoologie.
 LÉON BERTRAND. Géologie.
 Rémy PERRIER.. Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 MOLLIARD..... Physiologie végétale.
 COTTON..... Physique.
 LESPIEAU..... Chimie.
 GENTIL..... Pétrographie.
 SAGNAC..... Physique (Enseignement C. P. N.).
 PEREZ..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MON VÉNÉRÉ MAITRE

M. le professeur ARMAND GAUTIER

Professeur de chimie biologique à la Faculté
de médecine de Paris

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine

Commandeur de la Légion d'honneur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE DE L'ACTION CHIMIQUE
DE
LA LUMIÈRE SOLAIRE
SUR
QUELQUES MÉLANGES GAZEUX

INTRODUCTION

Les réactions chimiques produites par la lumière ordinaire ont été remarquées depuis très longtemps.

La synthèse photochimique de l'acide chlorhydrique par Gay-Lussac et Thénard (1811), la transformation allotropique du phosphore blanc en phosphore rouge étudiée par Schrøtter (1848), l'action de la lumière sur les sels halogénés de l'argent, employée dans les premiers essais de photographie à la fin du XVIII^e siècle en sont les premiers exemples.

De nombreux travaux se sont succédés sur cette question ; on connaît d'une façon plus récente les expériences de photolyse en lumière ordinaire de MM. Ciamician et Silber et en lumière ultra-violette de Thiele ; enfin les résultats remarquables qu'obtiennent encore actuellement MM. Daniel Berthelot et Gaudechon.

En collaboration avec M. le professeur A. Gautier nous avons étudié, au point de vue des phénomènes géologiques, l'action de la chaleur sur certains mélanges gazeux. Ayant ainsi acquis, sous la direction de notre éminent maître, un peu d'expérience dans la manipulation et l'analyse des gaz, nous avons pensé pouvoir entreprendre dans ce présent travail, une étude des réactions déterminées par la lumière ordinaire sur quelques mélanges gazeux.

Nous étions aussi préoccupés par la pensée de savoir s'il existe une relation entre les réactions que provoque la chaleur et celles que détermine la lumière sur ces mélanges, tels que $H + O$, $CO + O$, hydrocarbures $+ O$, etc.

On a observé, dans la plupart des cas, que les radiations de faibles longueurs d'onde sont plus actives au point de vue chimique que les radiations de longueurs d'onde plus élevées. Les recherches effectuées sur les combinaisons ou sur les décompositions gazeuses au moyen de la lumière ultra-violette (1) démontrent que ces radiations ont un pouvoir photochimique spécifique important.

Cependant la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux s'effectue surtout sous l'influence de la lumière rouge ou jaune.

De même, les solutions d'hydrogène sulfuré sont rapidement décomposées par la lumière rouge. Il est

1. Thiële. B. Ch. Gesell. 40, p. 4914, 1907 ; D. Berthelot et Gaudechon. C.-R., t. CL, p. 1690, 1910 et années suivantes.

aussi connu que chaque radiation peut produire, d'après la nature de la substance qui lui est soumise, une action chimique variable : réduction ou oxydation.

Par son passage à travers l'atmosphère, la lumière solaire nous arrive considérablement appauvrie en radiations ultra-violettes, qui sont, en général, les plus actives. Il fallait donc s'attendre, dans nos expériences, à ce que les réactions fussent très lentes à se manifester, et nous n'avons conclu à une non-influence de la lumière que lorsque, après plusieurs années, il ne s'est produit aucune action décelable par les moyens de mesure dont nous disposions.

En terminant cette introduction il nous reste un devoir très agréable à remplir. Au cours de notre travail nous avons pu apprécier l'extrême bienveillance, les encouragements et la valeur des conseils de M. le professeur Armand Gautier ; qu'il veuille bien recevoir ici l'hommage de notre reconnaissance. A ce maître vénéré, dont nous avons l'honneur d'être le préparateur et souvent le collaborateur, nous adressons nos remerciements respectueux.

Nos remerciements aussi à M. le professeur Desgrez et à M. le professeur Maillard, dont la sympathie ou les conseils nous ont été bien précieux.

HISTORIQUE

Parmi les réactions chimiques effectuées par la lumière solaire dans les mélanges gazeux, une des plus connues et des plus démonstratives est la combinaison du chlore et de l'hydrogène découverte par Gay-Lussac et Thénard.

Cette réaction exothermique se fait avec explosion sous l'influence de la lumière solaire directe, plus lentement à la lumière diffuse, tandis qu'à l'obscurité on peut conserver indéfiniment le mélange des deux gaz sans qu'il y ait trace de combinaison.

Dans cette réaction la chaleur intervient aussi: si l'on expose au soleil le mélange gazeux refroidi au-dessous de -12° , on n'observe aucune réaction, mais d'autre part la chaleur solaire seule (29°) est impuissante à provoquer la combinaison si la lumière n'intervient pas (1).

MM. A. Gautier et Hélier ont démontré que cette combinaison ne s'effectue pas à l'obscurité même après quinze mois et que l'humidité excite singulièrement la

1. AMATO, *Gaz. chim. ital.*, t. XIV, p. 57.

réaction provoquée par la lumière solaire ou artificielle (1).

Au point de vue de l'action du chlore sur l'eau, Peddler (2) a observé que la lumière solaire directe et vive (soleil tropical) a très peu d'influence, il se forme dans ce cas de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène.



A la lumière diffuse la réaction est différente, il se fait de l'acide hypochloreux.



Cet acide hypochloreux se dédoublant sous l'action d'une lumière un peu plus intense en acide chlorhydrique, acide chlorique et oxygène



La lumière favorise aussi la combinaison du chlore avec l'oxyde de carbone et avec l'éthylène; c'est le procédé de préparation de l'oxychlorure de carbone et du bichlorure d'éthylène.

De même le brome et l'hydrogène se combinent lentement à la lumière à partir de 100° (3).

D'après Brereton Baker (4) l'hydrogène et l'oxygène se combineraient à froid sous l'influence de la lumière

1. A. GAUTIER ET HELIER. *C. R.*, t. CXXIV, p. 1128-1267.

2. PEDDLER. *Chem. Soc.*, t. LVII, p. 613.

3. KASTLE ET BEATTY. *Am. chem. J.*, t. XX, p. 159, 1898.

4. BRERETON BAKER. *Proc. chem. Soc.*, t. XVIII, p. 40, 1902.
Jour. of. chem. Soc., t. LXXXI, p. 400, 1902.

solaire, et seulement en présence d'humidité. Ces gaz sont préparés par l'électrolyse de l'hydroxyde de baryum : l'hydrogène est privé d'acide carbonique et l'oxygène d'ozone et de peroxyde d'hydrogène.

Les gaz doivent être séchés à l'obscurité, car d'après l'auteur la proportion d'eau formée peut être égale à celle absorbée par le déshydratant. Après dessiccation sur l'anhydride phosphorique, ils sont introduits dans une ampoule formant le réservoir inférieur d'un tube barométrique. Cette ampoule contient d'avance un petit tube de $P^2 O^5$.

Les appareils en verre dur d'Iéna ou de Bohême ont été préalablement lavés avec un mélange d'acide nitrique et chromique, chauffés ainsi pendant vingt-quatre heures au bain-marie, lavés ensuite à l'eau distillée puis séchés au rouge sombre dans un courant d'air sec.

Les lectures de pressions sont faites au cathétomètre, l'appareil étant plongé dans un courant d'eau froide.

Dans ces conditions et pour des gaz secs, en présence d'anhydride phosphorique, l'auteur n'a observé, après quatre mois d'exposition à la lumière, aucune contraction, tandis que pour les gaz humides, il s'est fait une contraction de $\frac{1}{33}$.

Auparavant Ricciardi (1) reprenant les expériences de Grobe, Jacobi et Hoffmann sur les gaz, était arrivé à cette conclusion que les gaz tonnants, hydrogène et oxygène, exposés au soleil, à la lumière diffuse ou à

1. RICCIARDI, *Gaz. chim. Italiana*, t. XIV, p. 20.

l'obscurité ne donnaient aucune combinaison même après un an. Silvestri, au contraire admettait la formation d'eau au bout d'un temps prolongé.

Enfin, de l'avis de Victor Meyer et Wilhelm Raum (1) la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène serait si faible qu'il faudrait plusieurs siècles pour la constater.

Ces expériences étaient très intéressantes à contrôler non seulement pour leur importance en elles-mêmes au point de vue des phénomènes naturels et des théories chimiques mais aussi en raison de cette circonstance que MM. A. Gautier et Hélier ont observé que la combinaison était déjà sensible vers 180° (2).

Nous avons donc repris cette étude et après plusieurs années d'exposition au soleil du mélange, hydrogène et oxygène, nous n'avons observé, comme on le verra, aucune trace de combinaison, aussi bien en présence qu'en l'absence d'humidité.

Sur l'oxydation directe et à froid de l'oxyde de carbone MM. Potain et Drouin (3) ont constaté que ce gaz, mélangé à la proportion de 1/1000 environ avec de l'air, s'oxydait lentement en se transformant en acide carbonique. Au bout de quarante-deux jours ces auteurs constataient la disparition complète de l'oxyde de carbone, la recherche de ce gaz étant faite au moyen du chlorure de palladium.

1. V. MEYER et W. RAUM. *D. Ch Gesell*, t. XXVIII, p. 2804, 1895.

2. A. GAUTIER et HÉLIER. *C. R.*, t. CXXII, p. 566, 1896.

3. POTAIN et DROUIN. *C.-R.*, t. CXXVI, p. 938, 1898.

A la même date M. Berthelot (1) soumettant à la lumière solaire ou diffuse le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène ou d'air, secs ou humides, n'a remarqué aucune formation d'acide carbonique, ni changement dans le volume respectif des gaz en présence. Ces expériences ont duré environ un mois. Les gaz étaient renfermés dans des ballons scellés ou dans des éprouvettes sur le mercure.

A côté des recherches sur la combinaison directe de l'oxygène avec l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on peut placer celles qui ont pour objet l'oxydation de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone par l'oxygène ozonisé. M. Berthelot (2) a constaté que l'hydrogène et l'oxygène soumis ensemble à l'action de l'effluve électrique ne se combinent pas, bien qu'il se forme une notable proportion d'ozone ; au contraire, dans les mêmes conditions l'oxyde de carbone et l'oxygène donnent de l'acide carbonique.

Dans ces expériences, l'auteur n'a pas fait intervenir l'action de la lumière ; d'autre part le mélange des deux gaz, comburant et combustible, était soumis à l'action de l'effluve, il était donc intéressant de savoir, si, après ozonisation de l'oxygène seul par l'effluve, il y aurait oxydation par l'ozone de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, et quelle serait, dans ce cas, l'influence de la lumière.

Pour l'hydrogène Pickel (3) a constaté la formation

-
1. M. BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* (7), t. XV. p. 350, 1898.
 2. M. BERTHELOT, *C.-R.*, t. LXXXVII, p. 50, 1879.
 3. PICKEL, *Zeit. anorg. chem.*, t. XXXVIII, p. 307, 1904.

d'eau et étudié la marche du phénomène sous l'influence de la chaleur.

Pour l'oxyde de carbone, Remsen et Southworth (1) ont fait passer dans un ballon de grande capacité et exposé au soleil, des mélanges de ce gaz avec l'oxygène ozonisé. A la sortie du ballon, les gaz passant dans un barboteur à eau de chaux, n'ont pas abandonné trace d'acide carbonique.

D'autres expériences, concernant l'action de la lumière sur les mélanges gazeux, négatives d'ailleurs, furent encore faites par M. Berthelot (2) ; nous citerons les mélanges suivants :

$\text{CO}^2 + 2 \text{H}^2$ secs ou humides.

$\text{SO}^2 + 3 \text{H}^2$ »

$\text{CO} + 2 \text{H}^2$ humides.

renfermés dans des ballons scellés ou dans des éprouvettes sur le mercure. M. Berthelot a déterminé avant l'expérience les rapports en volume des deux gaz en présence ; rapports qui furent trouvés les mêmes après un mois d'exposition à la lumière solaire.

Nous avons répété quelques-uns de ces essais dans d'autres conditions et pour des temps d'exposition beaucoup plus longs.

En 1870, M. Berthelot (3) opérait la synthèse de l'a-

1. REMSEN et SOUTHWORTH. *B. chem. Gesell.*, t. VIII (b), p. 1414, 1875.

2. M. BERTHELOT. *Ann. Chim. Phys.* (7), t. XV, p. 349, 1898.

3. M. BERTHELOT. *C. R.*, t. LXX, p. 256, 1870.

cide acétique en abandonnant à la lumière diffuse et à la température ordinaire 1 volume d'acétylène et 20 volumes d'air en présence d'une solution étendue de potasse. Au bout de six mois, l'acétylène était en grande partie disparu, de même que l'oxygène en volume égal à la moitié de celui de l'acétylène et l'auteur a isolé et caractérisé de l'acide acétique. Il a trouvé, en même temps, un peu d'une matière bitumeuse, carbonée, hydrogénée et oxygénée.

D'autre part, d'après M. G. Lemoine (1) l'acétylène exposé trois ans à la lumière subit une condensation appréciable, il prend une teinte grise et éprouve une contraction de 7 %; dans l'obscurité, il reste intact.

Le même auteur a démontré que le cyanogène parfaitement sec ne subit aucune altération à la lumière. D'après M. Berthelot ce gaz mélangé à l'oxygène éprouve après vingt-six jours une faible oxydation à la lumière, tandis qu'à l'obscurité l'oxydation est environ moitié moindre.

L'acide cyanhydrique préparé par le ferrocyanure et l'acide sulfurique (procédé Gea Pessina) est d'après MM. Bussy et Buignet (2) instable à la lumière; instabilité qui serait due à l'influence de l'eau entraînée lors de la préparation. Lorsque la décomposition a commencé à la lumière, elle se continue d'elle-même et très rapidement à l'obscurité.

1. G. LEMOINE. *C. R.*, t. LXXXIII, p. 514, 1881.

2. BUSSY ET BUIGNET. *J. Pharm. Chim.*, t. XXXIV, p. 465, 1863.

Depuis, M. A. Gautier (1) a démontré que l'acide cyanhydrique parfaitement pur et sec (préparé par le ferrocyanure et l'acide sulfurique) se conserve indéfiniment à la lumière tandis qu'une trace d'ammoniaque ou de cyanure d'ammonium y détermine la formation d'une forte proportion de produits ulmiques.

De même, le gaz hydrogène sulfuré sec ne subit aucune altération sous l'influence de la lumière, tandis que sa solution aqueuse s'oxyde facilement à l'air en donnant du soufre et de l'acide sulfurique, cette oxydation étant favorisée par la lumière (2).

Nous terminerons cet exposé en notant l'action de la lumière sur le phosphore blanc. Schrøtter (3) puis Lemoine (4) ont démontré que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge a lieu sous l'influence de la lumière et en l'absence de toute trace d'eau ou d'oxygène et qu'elle se produit aussi bien dans un gaz inerte ($\text{CO}^2\text{-H-Az}$) que dans le vide.

Blondlot (5) a observé que le phosphore blanc cristallisé, obtenu par voie de sublimation, se transforme sous l'influence de la lumière en phosphore rouge, en conservant intégralement sa forme cristalline, sa transparence et son éclat.

-
1. A. GAUTIER. *Ann. Chim. Phys.* (4) t. XVII, p. 103, 1869.
 2. RAAB. *Rép. für. Pharm.* (2), t. XIX, p. 10, 1870.
 3. SCHRØETTER. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXIV, p. 406, 1848.
 4. LEMOINE. *Ann. Chim, Phys.* (4), t. XXIV, p. 184, 1871.
 5. BLONDLOT. *C. R.*-t. LXIII, p. 397, 1866.

CHAPITRE PREMIER

Pour l'étude de l'action chimique de la lumière sur les mélanges gazeux, nous pouvions employer deux méthodes différentes, mais qui, en réalité, doivent se compléter l'une et l'autre.

Pour les mélanges de gaz dans lesquels une combinaison ou une décomposition quelconque entraînait un changement de volume, il nous était possible d'étudier la vitesse du phénomène par la mesure de la variation de pression du gaz, à la condition de maintenir le volume constant. Ce procédé avait en outre l'avantage de permettre des mesures à des intervalles de temps aussi rapprochés qu'on le désire et sur une même masse de gaz.

Au moyen d'un dispositif spécial, la lecture de la pression du mélange est faite sur un manomètre à mercure communiquant avec l'enceinte contenant le gaz ; il était donc nécessaire, dans ce cas, que le mercure n'exercât aucune action sur les composants du mélange étudié.

Un deuxième procédé consiste à exposer dans plusieurs appareils semblables le même mélange gazeux à

la lumière, et, après des temps variables, à rechercher les produits supposés de combinaison ou de décomposition, ou à déterminer le volume restant d'un des constituants du mélange, d'où, par différence, on obtient la quantité entrée en réaction.

Nous avons employé la première méthode pour certains mélanges gazeux dont quelques-uns, tels que : l'hydrogène et l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'oxygène, déjà étudiés par plusieurs auteurs, avaient donné, comme nous l'avons vu, des résultats contradictoires ou incertains. Pour ceux-ci, nous nous sommes attachés à faire agir la lumière pendant un temps relativement plus long que celui employé par nos prédécesseurs.

Dans cette première série d'expériences, qui ont duré trois ans et demi, nous avons étudié l'action de la lumière solaire sur les mélanges suivants :

1. Hydrogène et oxygène ;
2. Oxyde de carbone et oxygène ;
3. Oxyde de carbone et hydrogène ;
4. Cyanogène et hydrogène ;
5. Éthylène et oxygène ;
6. Éthylène et hydrogène ;
7. Acétylène et oxygène ;
8. Acétylène et hydrogène

soit à l'état sec, soit à l'état humide et en faisant varier dans certains cas, les proportions des gaz en présence.

A chaque essai correspondait un essai identique à l'obscurité. Ces mélanges furent introduits dans des appareils en verre et nous pouvions y déterminer la

pression avant et après leur exposition à la lumière ou à l'obscurité.

Nous allons décrire successivement :

a) Les appareils employés, le nettoyage et le séchage de ces appareils ;

b) L'introduction des mélanges gazeux dans ces appareils ;

c) La détermination de la pression du mélange.

Nous donnerons pour chaque cas particulier, en même temps que les résultats obtenus, le mode de préparation et de purification des gaz employés.

a) *Appareils.* — Les appareils dans lesquels nous avons soumis les mélanges gazeux à l'action de la lumière, se composent d'un ballon en verre de Bohême A de 250 à 500 centimètres cubes de capacité et muni d'un col de 20 centimètres de longueur environ (fig. 1).

A la partie inférieure est soudé un tube étroit B recourbé sur lui-même à une distance d'environ 80 centimètres de la soudure. Ce tube remontant au niveau du fond du ballon porte à cet endroit une petite boule C de 50 centimètres cubes ; il est ensuite coudé à angle droit sur une longueur de quelques centimètres.

L'appareil ainsi construit est chauffé au bain de soufre pendant quelques jours, puis refroidi lentement. Cette opération est répétée à des températures décroissantes plusieurs fois, et suivie chaque fois d'un refroidissement lent. Elle a pour but de donner au ballon un volume définitif et d'éviter ainsi toute déformation ultérieure.

Pour laver l'appareil, on y introduit un mélange d'a-

cide nitrique et sulfurique et on le chauffe au bain de sable pendant deux à trois heures en le retournant plusieurs fois. On laisse ensuite écouler le mélange acide et on fait passer après refroidissement pendant une journée un courant d'eau de source puis d'eau distillée.

L'appareil ainsi lavé, il reste à le sécher. Pour cela après l'avoir laissé égoutter soigneusement, on le place sur un bain de sable et on étire sur une petite longueur le col du ballon et l'extrémité du tube manométrique B. On recouvre totalement l'appareil de sable et on le chauffe à 200° environ pendant cinq à six heures, en y faisant passer un courant d'air séché sur l'acide sulfurique puis sur l'anhydride phosphorique. On laisse ensuite refroidir dans le courant d'air sec et on scelle à la lampe les deux extrémités étirées.

Quant aux ballons destinés à contenir des mélanges gazeux humides, on les laisse égoutter pendant plusieurs jours et on scelle seulement le col, l'extrémité du tube manométrique étant fermée par un petit tampon de coton.

Les appareils ainsi préparés sont placés dans une cave à l'obscurité, où ils restent au moins un mois avant de recevoir les mélanges gazeux à étudier.

b) *Mélanges gazeux : dessiccation et introduction dans les appareils.* — Nous donnerons les méthodes de préparation et de purification des gaz quand nous nous occuperons spécialement de chacun des mélanges gazeux employés.

Ici nous ne traiterons que de la dessiccation et de la conservation des gaz avant leur mélange.

Nous avons conservé les gaz séparément dans des

ampoules D (fig. 1) en verre vert de 500 centimètres cubes environ de capacité, terminées à chaque extrémité par un tube large. Ces ampoules sont préalablement lavées par le mélange nitro-sulfurique chaud, puis à l'eau ordinaire et à l'eau distillée et enfin séchées à 200° dans un courant d'air sec, suivant exactement le procédé employé pour la dessiccation des appareils précédents.

Après refroidissement, on y introduit un petit tube à essai *t* contenant de l'anhydride phosphorique, puis on scelle l'ampoule à ses deux extrémités.

Pour les ampoules ne devant contenir que des gaz humides, on se contente après lavage de les laisser égoutter plusieurs jours à l'abri de la poussière.

Les ampoules ainsi préparées sont adaptées au moyen de tube de plomb et de cire Golaz, ou de tubes de caoutchouc renforcé, selon qu'il s'agit de gaz secs ou humides, aux appareils producteurs du gaz, à la suite des laveurs et desséchants appropriés.

L'autre extrémité de l'ampoule communique, par l'intermédiaire d'un tube à anhydride phosphorique, à une trompe à eau.

L'appareil producteur du gaz porte en général comme tube de sûreté, un tube recourbé deux fois et d'une longueur d'un mètre environ plongeant dans le mercure.

La communication entre l'appareil générateur et les laveurs étant fermée, on fait dégager le gaz par le tube à mercure jusqu'à ce que l'air soit complètement chassé. Pendant ce temps on fait le vide dans le restant de l'appareil. Il ne reste plus, après avoir arrêté la trompe à

eau, qu'à ouvrir lentement la communication entre le générateur et les laveurs, jusqu'à rétablir la pression atmosphérique. On répète plusieurs fois cette opération ; enfin après avoir laissé passer quelques instants le gaz dans les ampoules, on scelle celles-ci aux deux extrémités par un trait de chalumeau.

Les gaz ainsi préparés sont conservés dans ces ampoules pendant un mois à un mois et demi à l'obscurité dans une cave, de façon à leur faire perdre toute lumière résiduelle (1).

Introduction des gaz dans les appareils.

Cette opération a été faite dans la cave même où ont été conservés les appareils et les gaz. Nous avons opéré constamment à la lumière d'une bougie.

L'appareil A dans lequel sera introduit le mélange gazeux, est placé sur un support et maintenu incliné, le tube terminant la petite boule C tourné vers le sol (fig. 1). On a, au préalable, fait pénétrer dans celle-ci une petite quantité de mercure purifié et sec (2) suffisante pour

1. On sait que certains gaz insolés possèdent ensuite à l'abri de la lumière une activité chimique supérieure à celle du même gaz préparé et conservé à l'obscurité. Stas l'a remarqué pour l'anhydride sulfureux (Jahresb, 150, 1867).

2. Le mercure a été purifié par contact prolongé (8 jours) avec de l'acide nitrique au 1/10, en agitant de temps en temps. On le lave ensuite à l'eau et on le sèche. On le conserve dans une bouteille munie à sa partie inférieure d'un robinet de verre, terminé à l'intérieur du flacon par un petit tube à potasse caustique fondue. Le mercure est recouvert d'une couche d'acide sulfurique.

remplir ensuite le tube manométrique B de l'appareil sur la moitié de sa hauteur. L'appareil étant incliné, la totalité de mercure doit rester dans la petite boule.

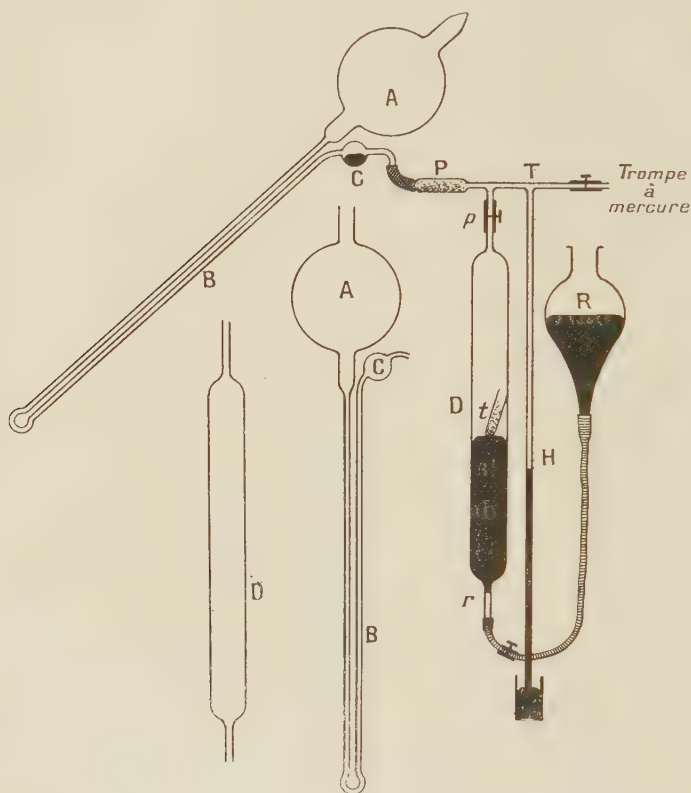


FIG. 1

On relie alors celle-ci à un tube à trois branches P T p dont l'une, horizontale, communique avec une trompe à mercure et l'autre verticale porte un caoutchouc renforcé muni d'une pince p.

Dans le cas des mélanges gazeux secs, on place encore entre le tube à trois branches et l'appareil, un petit

tube P de 10 centimètres de longueur contenant de l'anhydride phosphorique. Les communications sont faites au moyen de tubes de plomb et de cire Golaz ; le seul caoutchouc employé ayant été préalablement conservé plusieurs jours dans le vide sec.

Pour les mélanges humides on n'emploie que des tubes de caoutchouc.

Quand l'appareil est ainsi monté, on adapte une ampoule D à gaz à la partie verticale du tube à trois branches, la pince p étant ouverte, mais l'ampoule toujours scellée. L'autre extrémité de l'ampoule communique par un long tube de caoutchouc avec un réservoir à mercure R que l'on peut déplacer verticalement.

On fait alors le vide dans l'appareil, puis on ferme la pince p ainsi que la communication avec la trompe à mercure et on brise la pointe supérieure de l'ampoule. En ouvrant lentement la pince p le gaz pénètre dans le ballon en passant encore sur l'anhydride phosphorique. On ferme la pince et on fait de nouveau le vide puis on laisse pénétrer le gaz jusqu'à une certaine pression déterminée par le rapport des deux gaz qui constitueront le mélange à étudier et observée sur un tube H d'un mètre, plongeant dans le mercure et placé entre le tube à trois branches et la trompe. Pour chasser complètement le gaz de l'ampoule, on casse la pointe inférieure de celle-ci et au moyen d'un robinet r on fait arriver lentement le mercure du réservoir.

Cela fait, il suffit de remplacer l'ampoule, après avoir fermé la pince p, par une seconde ampoule contenant l'autre gaz pour y faire pénétrer celui-ci.

En général il a fallu employer deux ampoules du premier gaz et une du second.

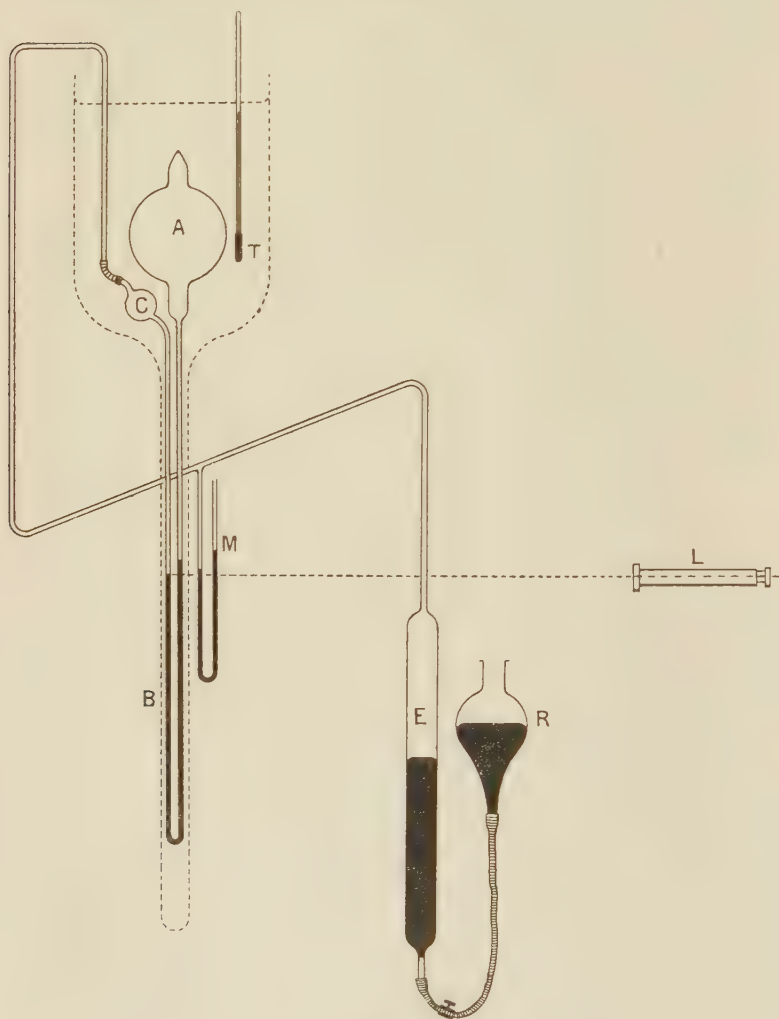


FIG. 2

Quand le mélange est ainsi introduit, il ne reste plus qu'à relever avec précaution l'appareil en ployant le tube de plomb ; le mercure contenu dans la petite boule

s'écoule dans le tube manométrique. On coupe alors le tube de plomb.

L'appareil est ainsi prêt après lecture de la pression à être exposé à la lumière ou conservé à l'obscurité.

c) *Détermination de la pression du mélange gazeux.*

— Cette opération est faite dans la cave même où nous avons séché et introduit les mélanges gazeux.

Nous avons déterminé la température du gaz, et sa pression sous volume constant. De ces données nous avons calculé sa pression de 0°.

Le tube manométrique de l'appareil porte gravé un trait de repère, environ à la moitié de sa hauteur. On relie l'extrémité libre de ce tube par un fort caoutchouc à un manomètre ouvert à mercure M (fig. 2), ce dernier communiquant avec un espace clos dans lequel on peut faire varier à volonté la pression au moyen d'un réservoir à mercure R que l'on déplace verticalement.

L'appareil est ensuite placé dans un grand récipient en verre plein d'eau. Ce récipient (1) est constitué par une cloche retournée dont le col porte un bouchon dans lequel s'engage un long tube de 3 centimètres de diamètre et fermé à l'extrémité inférieure. L'appareil contenant les gaz pénètre totalement dans la cloche et dans le tube. Le faible diamètre de ce dernier permet d'observer, avec facilité, le trait de repère gravé sur le tube manométrique.

Un thermomètre T gradué en $\frac{1}{50}$ de degré et permet-

1. Marqué en pointillé dans la fig 2.

tant d'apprécier le $\frac{1}{100}$ est placé dans l'eau à côté de l'appareil.

Pour amener le ménisque du mercure tangent au plan du trait de repère, on élève ou en abaisse suivant le cas, le réservoir R à mercure et en ouvrant lentement une pince qui laisse écouler de mercure, on observe au cathétomètre L l'ascension ou la descente du ménisque dans le tube manométrique de l'appareil.

Lorsqu'on a obtenu l'équilibre de température (nous avons laissé en général au moins deux heures l'appareil dans l'eau avant toute lecture) et l'affleurement du ménisque au trait de repère, on lit :

a : la différence de hauteur de niveau (positive ou négative) dans les deux branches du tube manométrique ;

h : la différence de hauteur (positive ou négative) dans le manomètre ouvert placé à la suite de l'appareil ;

T : la température de l'eau ;

H : la pression barométrique ;

t : la température extérieure.

On a ainsi, après avoir fait les corrections de température concernant

H et h à la température t et

a à la température T (Tables de Delcros)

la pression $H + a + h$ du mélange gazeux à T° ce qui permet de calculer la pression du mélange à 0° .

Nous avons employé les coefficients de dilatation sous volume constant, calculés par M. Leduc (1).

1. LEDUC, *Ann. Chim. Phys.*, t. XV, p. 5, 1898.

Ces coefficients sont relatifs à des pressions voisines de 760 millimètres, or dans les mélanges que nous avons étudiés, on doit considérer chaque gaz comme subissant la pression totale, voisine de la pression barométrique ordinaire et non la pression qui lui est propre; il n'y a donc pas lieu de s'occuper ici de coefficients de dilatation relatifs à $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{3}$ d'atmosphère.

D'autre part M. Leduc a démontré que si l'on mélange deux gaz à volume et à température constants, il en résulte en général une augmentation de pression de l'ordre du millième, si l'un des gaz, au moins, est facile à liquéfier, et plus faible dans le cas contraire. Mais cette remarque ne doit pas intervenir ici, la pression étant déterminée après avoir fait le mélange des deux gaz.

Nous avons appliqué la règle des mélanges pour déterminer le coefficient de dilatation sous volume constant, des mélanges gazeux étudiés. Nous donnerons dans chaque cas particulier les coefficients employés.

Les lectures des pressions furent faites environ une semaine après l'introduction des gaz dans les appareils, puis après des temps variables de trois mois à trois ans d'exposition à la lumière ou à l'obscurité.

Nous avons préparé ainsi 55 appareils dont 36 furent exposés à la lumière sur un toit, 4 à la lumière diffuse dans une cour sous une véranda vitrée ou le soleil ne pénétrait jamais, et 15 à l'obscurité.

Deux appareils dont l'un était rempli d'hydrogène sec et l'autre d'air sec furent conservés, le premier au soleil et le second à l'obscurité. Ils ont permis de s'as-

surer que les ballons de verre n'ont subi pendant leur exposition au soleil ou à l'obscurité aucune déformation, ni changement de volume.

Nous avons noté, pendant une partie de ce temps, les heures pendant lesquelles nos appareils furent soumis à l'action directe du soleil. Cette portion de temps peut être considérée comme moyenne ; elle comprenait une partie de l'été, l'automne et le commencement de l'hiver. Nous avons trouvé comme temps moyen d'insolation directe : 130 heures par mois.

Approximation. — Nos méthodes de mesure (température et pression) comportent chacune une certaine approximation que nous pouvons calculer de la façon suivante :

1° La température du mélange gazeux est mesurée par celle de l'eau au moyen d'un thermomètre donnant le $\frac{1}{50}$ de degré et permettant d'évaluer le $\frac{1}{100}$ de degré ; mais nous estimons qu'il peut y avoir une différence maximum de 0°05 soit $\frac{1}{20}$ de degré entre la température de l'eau et celle du gaz.

Transformée en pression, cette différence donne une approximation de $\frac{1}{273} \times \frac{1}{20} = \frac{1}{5.460}$ ou pour une pression voisine de 760 m/m, une différence de $\frac{760}{5.460} = 0 \text{ m/m } 14$.

2° Nous avons ensuite deux lectures doubles au cathétomètre comportant chacune une erreur de $0 \text{ m/m } 1 \times 2$, soit $0 \text{ m/m } 4$.

3° Enfin, la pression barométrique est lue à $0 \text{ m/m } 1$ près.

En somme le maximum d'erreur est de $0^{\text{m}/\text{m}} 64$ c'est-à-dire pour une pression voisine de $760^{\text{m}/\text{m}}$, une approximation de $\frac{1}{1.200}$ environ.

Nous verrons plus loin, que la plus grande différence observée dans les différentes lectures de pression d'un même mélange gazeux a été de $0^{\text{m}/\text{m}} 5$ pour une pression initiale de $690^{\text{m}/\text{m}} 8$ soit $\frac{1}{1.380}$ inférieure donc à l'approximation prévue.

Exemple de calcul. — Voici à titre d'exemple, les données complètes et le mode de calcul suivi pour la première expérience.

Hauteurs lues au cathétomètre dans le tube manométrique de l'appareil.

Côté du ballon : $424^{\text{m}/\text{m}} 8$.

Côté extérieur : $357, \quad 3$.

$$a = - 67^{\text{m}/\text{m}} 5$$

Hauteurs lues dans le manomètre ouvert
le zéro occupe le milieu de la graduation)

$$- 2,2$$

$$- 2,3$$

$$h = - 4, \quad 5$$

$$a + h = - 72^{\text{m}/\text{m}} 0$$

température extérieure $t = 17^{\circ}$.

Réduction de $a + h$ à 0° (tables de Delcros).

$$a + h \text{ corrigés} = - 71^{\text{m}/\text{m}} 8.$$

Hauteur barométrique

$$H = 764^{\text{m}/\text{m}} 8$$

$$\text{à } t = 17^{\circ}$$

Réduction de H à 0° (tables de Delcros)

$$H = 762^{\text{m}/\text{m}} 7$$

D'où $H + a + h$ (corrigés) = $762 \text{ m/m } 7 - 71 \text{ m/m } 8 = 690 \text{ m/m } 9$

Température du gaz

$T = 17^{\circ}30$.

Coefficient de dilatation sous volume constant pour le mélange considéré $\beta = 0,003672$.

D'où P_0 (pression du gaz à 0°).

$$P_0 = \frac{690,9}{1 + 0,003672 \times 17,30} = 649 \text{ m/m } 3.$$

Pour les mélanges gazeux humides, on retranche de $H + a + h$ la tension f . de la vapeur d'eau à la température T du mélange gazeux.

$$P_0 = \frac{H + a + h - f.}{1 + \alpha t}.$$

Avant d'entreprendre l'étude particulière de chacun des mélanges gazeux, nous allons donner les résultats d'expériences préliminaires que nous avons faites, dans le but de s'assurer que les ballons, dans lesquels les gaz étaient conservés, n'avaient subi aucune contraction due à un retrait lent du verre.

Nous avons déjà dit, que ces ballons avaient été, préalablement, portés au bain de soufre à des températures décroissantes suivies de refroidissements lents, afin de leur donner une forme et un volume définitifs.

Dans un de ces appareils (17) nous avons introduit de l'hydrogène sec, et dans le second (18) de l'air sec. Le premier a été exposé à la lumière solaire et l'autre conservé à l'obscurité.

Voici les résultats des lectures faites au début et après trois ans d'expériences (a , h , H sont les valeurs lues directement et avant correction).

N ^{os}	a	h	H	t	T	Po
17	— 7,8	— 6,1	765,3	17°	18°80	700,9 au début
	— 7,8	— 5,0	761,7	17°	17°92	700,7 après 3 ans

Coefficient de dilatation sous vol. constant $\beta = 0,003673$:

N ^{os}	a	h	H	t	T	Po
18	+ 11,5	— 0,6	759,3	17°	17°22	722,4 au début
	+ 11,6	— 5,9	762,8	16°	16°70	722,3 après 3 ans

Coefficient de dilatation sous vol. constant $\beta = 0,003668$:

Il est évident que pour les valeurs de a , on doit trouver toujours le même chiffre à 1/10 de millimètre près.

On voit donc, par l'examen des valeurs de Po obtenues, que le volume de l'appareil n'a subi aucun changement pendant les trois années qu'ont duré les expériences.

I. — Action de la lumière sur les mélanges d'hydrogène et d'oxygène

Préparation des gaz.

Hydrogène. — L'hydrogène a été préparé par l'action de l'acide sulfurique pur sur le zinc pur platiné.

Le gaz a été lavé au permanganate acidulé par l'acide sulfurique, puis au permanganate alcalin et chaud,

enfin par un mélange de nitrate mercurique et argentique. D'une façon générale le lavage de tous les gaz a été fait dans des barboteurs spiroïdaux de M. A. Gautier. L'hydrogène a été ensuite séché sur l'acide sulfurique, puis sur l'anhydride phosphorique.

Oxygène. — L'oxygène a été préparé par l'action du peroxyde de sodium sur l'eau (1). Il a été lavé à l'eau, puis porté au rouge dans un tube de verre (2), enfin séché sur l'acide sulfurique puis sur l'anhydride phosphorique.

Ces gaz recueillis dans les ampoules de verre ont été conservés environ un mois à l'obscurité au contact de P^2O^5 avant leur introduction dans les appareils.

Mélanges étudiés. — Nous avons fait les mélanges dans les proportions suivantes :

$H^2 + O$ secs ou humides.

$H^2 + O^2$ —

$H^2 + O$ —

et enfin $H^2 + O$ secs et en présence de P^2O^5 .

Coefficients de dilatation sous volume constant.

Hydrogène $\beta = 0,003673$

Oxygène $\beta = 0,003670$

Ce qui donne pour :

$$\left. \begin{array}{l} H^2 + O \\ H^2 + O^2 \\ H^2 + O \end{array} \right\} \beta = 0,003672.$$

1. JAUBERT. Sur un nouveau mode de préparation de l'oxygène au moyen de l'oxylithe. *Bull. Soc. chim.* (3), t. XXVII, p. 566, 1902.

2. Destruction de toute trace d'ozone.

$H^{\circ} + O$ secs à la lumière

N°	a	b	H	t	T	P ₀
2	— 55,3	— 1,5	765,3	17°	17°28	664,2 au début
	— 55,3	— 0,3	764,3	17°	17°50	664,0 après 3 ans

N°	a	b	H	t	T	P ₀
21 mél. gaz. + P ² O ⁵	+ 4,9	— 7,8	765,2	17°	18°76	711,2 au début
	+ 4,8	— 7,8	761,9	17°	17°50	711,1 après 3 ans

N°	a	b	H	t	T	P ₀
11 lum. diff.	+ 6,2	+ 3,9	755,5	17°	17°18	718,2 au début
	+ 6,1	— 0,6	761,5	17°	17,88	717,8 après 3 ans

$H^{\circ} + O$ secs à l'obscurité

N°	a	b	H	t	T	P ₀
1	— 67,5	— 4,5	764,5	17°	17°30	640,3 au début
	— 67,5	— 4,7	762,5	16°	16°50	640,4 après 3 ans

$H^{\circ} + O$ humides à la lumière

N°	a	b	H	t	T	f	P ₀
47	0	— 18,3	759,2	17°	17°54	14,90	680,1 au début
	0	— 15,3	751,0	16°5	16°16	13,65	679,7 après 3 mois

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
19	+ 20,5	- 4,0	761,4	17°	18°70	16,0	711,0 au début
	+ 20,7	- 8,7	762,1	17°	17°54	14,9	711,2 après 3 ans

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
20	- 0,6	- 6,3	761,8	17°	18,90	16,2	688,8 au début
	- 0,3	- 12,2	763,3	17°	17,86	15,2	688,3 après 3 ans

H² + O humides à l'obscurité

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
13	+ 9,5	+ 0,3	759,3	17°	17°20	14,6	707,7 au début
	+ 9,5	- 5,7	762,8	16°	16°70	14,1	707,2 après 3 ans

H² + O² secs à la lumière

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
46		- 51,15	757,2	17°	17°30	662,0 au début
		- 40,50	744,8	16°	16°64	662,0 après 3 mois

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
10	+ 14,4	+ 3,9	755,5	17°	17°30	725,6 au début
	+ 14,5	- 3,0	762,9	17°	17°66	725,2 après 3 ans

$H^2 + O^2$ humides à la lumière

N°	a	b	H	t	T	f	Po
45		— 37,2	759,2	17°	17°82	15,05	661,6 au début
		— 27,2	744,9	16°	16°65	14,10	661,3 après 3 mois

N°	a	b	H	t	T	f	Po
16	+ 8,1	— 6,1	765,3	17°	17°16	14,60	706,1 au début
	+ 8,0	— 1,8	762,1	17°	17°54	14,90	705,8 après 3 ans

$H^2 + O$ secs à la lumière

N°	a	b	H	t	T	Po
50		— 41,0	759,2	17°	17°78	672,3 au début
		— 32,4	746,4	16°5	16°14	672,2 après 3 mois

$H^2 + O$ humides à la lumière

N°	a	b	H	t	T	f	Po
49		— 39,2	757,2	17°	17°18	14,55	659,8 au début
		— 22,1	745,9	16°	16°55	14,00	660,0 après 3 mois

On remarquera que pour certaines expériences (n° 45 à 50), nous ne donnons aucune valeur pour a . Dans ces essais préliminaires, qui n'ont duré que trois ou quatre mois, les appareils employés étaient plus pe-

tits, et nous avons introduit, préalablement, dans le tube manométrique, une quantité de mercure telle que le ménisque affleure exactement au trait de repère, le niveau étant le même dans les deux branches. Dans ces conditions, a est égal à 0 au $\frac{1}{10}$ de millimètre près.

En considérant les valeurs de P_0 obtenues, on en conclut :

1° Que la lumière solaire est sans action sur les mélanges d'hydrogène et d'oxygène, ou que, si un faible commencement de combinaison a pu se produire, il est inférieur, après trois ans d'exposition à la lumière solaire, à $\frac{1}{1.300}$.

2° Que l'excès de l'un des gaz composant le mélange ne paraît pas favoriser la réaction.

3° Que l'humidité ne détermine pas davantage un commencement de combinaison.

4° Que la présence d'un corps présentant une très grande affinité pour l'eau (anhydride phosphorique) ne favorise pas la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène secs sous l'influence de la lumière, même après trois ans (exp. 21).

2. — Action de la lumière sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène

Préparation des gaz.

Oxyde de carbone. — Il est préparé par l'action à chaud de l'acide sulfurique concentré sur l'acide oxalique. Le gaz est lavé soigneusement à la potasse par plu-

sieurs laveurs, puis dissous dans du chlorure cuivreux acide.

Pour le mettre en liberté, on fait couler goutte à goutte la solution au moyen d'un tube à boule et à robinet, dans un ballon contenant une lessive de potasse pure étendue de son volume d'eau et bouillie, en quantité suffisante pour que la liqueur reste toujours alcaline. Le tube à boule doit plonger dans la potasse. Le gaz qui se dégage passe d'abord dans un laveur à potasse puis dans de l'eau de baryte ; il est ensuite séché sur l'acide sulfurique, puis sur l'anhydride phosphorique.

Ainsi préparé l'oxyde de carbone contient une faible proportion d'hydrogène provenant du chlorure cuivreux (environ 0,2 %), ainsi que l'ont démontré des recherches ultérieures de M. A. Gautier (1).

Oxygène. — L'oxygène est préparé par le peroxyde de sodium comme il a été dit précédemment.

Mélanges étudiés. — Nous avons fait les mélanges suivants :



Coefficients de dilatation sous volume constant.

Oxyde de carbone	$\beta = 0,003669$
Oxygène	$\beta = 0,003670$

Ce qui donne pour :

CO + O	$\beta = 0,003669$
CO + O ²	$\beta = 0,0036695$

1. A. GAUTIER. *C. R.*, t. CL, p. 1386, 1910.

CO + O secs à la lumière

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
6	+ 2,7	— 0,9	755,5	17°	18°80	706,4 au début
	+ 2,7	— 10,8	761,8	17°	17°28	706,7 après 3 ans

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
12 lum. diff.	— 26,7	— 5,3	764,8	17°	17°02	687,8 au début
	— 26,4	+ 1,5	759,8	17°	17°84	687,7 après 3 ans

CO + O secs à l'obscurité

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
5	+ 22,6	— 1,0	759,3	17°	17°24	732,4 au début
	+ 22,5	— 5,5	762,8	16°	16°82	732,7 après 3 ans

CO + O humides à la lumière

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
22	+ 24,4	— 9,7	765,2	17°	18°76	16,1	712,6 au début
	+ 24,4	— 10,4	761,3	17°	17°50	14,8	712,6 après 3 ans

N ^{os}	<i>a</i>	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
23 lum. diff.	+ 26,6	+ 0,3	757,8	17°	18°86	16,2	716,8 au début
	+ 26,8	— 7,3	760,8	17°	17°66	15,0	716,7 après 3 ans

CO + O humides à l'obscurité

No	$\bar{a}$	$\bar{h}$	H	t	T	f	Po
14	- 53,4	+ 2,3	759,3	17°	17°25	14,6	650,4 au début
	- 53,2	- 1,5	761,0	16°	16°85	14,3	650,0 après 3 ans

CO + O^s secs à la lumière

Nos	a	$\bar{h}$	H	t	T	Po
9	+ 4,2	+ 3,5	759,5	17°	17°22	719,5 au début
	+ 3,6	+ 3,1	761,7	17°	17°90	719,0 après 3 ans

CO + O^s humides à la lumière

Nos	a	$\bar{h}$	H	t	T	f	Po
25	0	- 5,8	761,4	17°	18°82	16,1	639,8 au début
	0	- 9,6	761,3	17°	17°80	15,1	689,4 après 3 ans

Remarque. — Dans l'expérience du n° 9 il nous a été impossible, pour ramener le gaz au volume primitif, de faire affleurer le ménisque du mercure au trait de repère. Lorsque nous arrivions près de ce point, le ménisque changeait de forme et dépassait brusquement le trait de repère.

On voit, par les valeurs de Po, que la pression de chaque mélange gazeux, est demeurée invariable (à

$\frac{1}{1.200}$ près).

Nous nous sommes de plus assurés qu'il ne s'est pas fait d'acide carbonique, dans les expériences n^{os} 9 et 25 où l'écart de pression était le plus grand.

Pour cela, nous avons relié l'appareil à une trompe à mercure. Un barboteur spiroïdal placé entre l'appareil et la trompe contenait de l'eau de baryte. L'appareil étant alors placé bien verticalement, on fait le vide, puis, au moyen d'une pince on ferme la communication entre l'appareil et le barboteur à baryte. En inclinant avec précaution l'appareil, le mercure du manomètre passe dans la petite boule. On ouvre alors lentement la pince et on fait passer bulle à bulle le gaz dans l'eau de baryte. Celle-ci est restée toujours parfaitement limpide. Il n'y avait donc pas d'acide carbonique.

En résumé la lumière solaire n'a aucune action sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, secs ou humides et même en présence d'un excès d'oxygène.

3. — Action de la lumière sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène

Préparation des gaz. — Ces gaz ont été préparés, purifiés et séchés suivant la méthode décrite précédemment.

Mélanges étudiés. — $\text{CO} + \text{H}^2$ secs ou humides.

Coefficients de dilatation sous volume constant :

Oxyde de carbone $\beta = 0,003669$

Hydrogène $\beta = 0,003673$

Soit pour :

$\text{CO} + \text{H}^2$ $\beta = 0,003671$

CO + H² secs à la lumière.

N ^{os}	a	h	H	t	T	P _o
3	+ 5,9	+ 0,9	764,8	17°	17°28	723,6 au début
	+ 5,9	+ 4,8	761,8	17°	17°66	723,5 après 3 ans

CO + H² secs à l'obscurité.

N ^{os}	a	h	H	t	T	P _o
4	+ 5,9	0	764,8	17°	17°28	722,7 au début
	+ 5,9	+ 2,5	761,0	16°	16°90	722,7 après 3 ans

CO + H² humides à la lumière.

N ^{os}	a	h	H	t	T	f	P _o
24	+ 29,1	- 6,2	761,8	17°	18°66	15,9	717,5 au début
	+ 29,2	- 11,3	762,2	17°	17°44	14,8	717,3 après 3 ans

CO + H² humides à l'obscurité.

N ^{os}	a	h	H	t	T	f	P _o
15	- 16,8	- 1,9	759,5	17°	17°18	14,6	680,9 au début
	- 16,8	- 5,3	761,0	16°	16°85	14,3	680,6 après 3 ans

Nous formulerons encore ici les mêmes conclusions, à savoir : que la lumière solaire est sans action sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène secs ou humides.

4. — Action de la lumière sur les mélanges de cyanogène et d'hydrogène

Préparation des gaz.

Cyanogène. — Le cyanogène est retiré du cyanure de mercure. Ce sel est finement pulvérisé, puis soigneusement séché à l'étuve à 100°. Il est ensuite placé dans une cornue en verre vert lutée et décomposé au rouge sombre. Le gaz obtenu se conserve indéfiniment sans altération. Etant ainsi préparé sec, il a été conservé dans les ampoules avant son introduction dans les appareils, sans anhydride phosphorique.

Hydrogène. — Préparé comme il a été dit plus haut. Mélange étudié : Cy + H secs.

Coefficients de dilatation sous volume constant.

Cyanogène $\beta = 0,003839$ (chiffre incertain)

Hydrogène $\beta = 0,003673$

Soit pour :

Cy + H $\beta = 0,003783$

Cy + H secs à la lumière

N ^{os}	a	h	H	t	T	Po
8	+ 16,2	— 1,0	755,4	17°	18°76	717,5 au début
	+ 16,3	— 10,3	761,8	17°	17°72	717,6 après 3 ans

Cy + H secs à l'obscurité

N ^{os}	a	h	H	t	T	P _o
7	— 2,3	— 5,1	759,3	17°	17°22	703,9 au début
	— 1,9	— 7,4	761,0	16°	17°15	704,1 après 3 ans

Nous ferons encore, pour l'expérience n° 7 la même remarque faite à propos de l'expérience n° 9. Nous n'obtenons pas pour a une valeur constante par suite de la difficulté que nous avons eue à ramener au volume primitif.

Il faut conclure de ces essais que la lumière solaire n'a pas d'action sur le mélange sec de cyanogène et d'hydrogène. On constate aussi que le cyanogène n'a subi pendant les trois années, aucune altération.

Les essais suivants ont été faits de la même manière, mais dans des appareils plus petits.

Comme pour les expériences précédentes n°s 43 à 50, la quantité de mercure introduite dans le tube manométrique était telle que le ménisque affleurait au trait de repère, lorsque les niveaux du mercure étaient à la même hauteur dans les deux branches du manomètre.

De cette façon, les hauteurs *a* étaient égales à 0 (à $\frac{1}{10}$ de millimètre près) et nous ne mesurions que les hauteurs *h* dans le manomètre à air libre.

Le mélange gazeux, fait d'avance, a été introduit dans les appareils en le desséchant sur la ponce imprégnée d'acide sulfurique.

5. — Action de la lumière sur les mélanges d'éthylène et d'oxygène

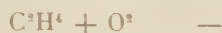
Préparation des gaz. — L'éthylène préparé par la méthode habituelle, c'est-à-dire l'action à chaud de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique, renferme trop d'impuretés (vapeur d'éther, acide sulfureux, acide carbonique, oxyde de carbone) pour qu'il soit possible de le purifier complètement.

Nous nous sommes adressés, pour obtenir ce gaz pur, à la méthode d'Ebelmen (1). Ce procédé consiste à mélanger dans une cornue quatre parties d'anhydride borique fondu et pulvérisé finement et une partie d'alcool absolu. On chauffe jusqu'à boursoufflement de la masse. Le dégagement d'éthylène doit se faire par des tubes larges pour éviter l'obstruction produite par le dépôt d'acide borique.

L'éthylène est ensuite lavé à l'eau, pour retenir l'éther borique entraîné. On obtient ainsi un gaz pur, mais malheureusement, les rendements sont très faibles.

L'oxygène est préparé par le bioxyde de sodium comme on a dit précédemment.

Mélanges étudiés :



1. EBELMEN *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XVI, p. 136, 1846.

Coefficients de dilatation sous volume constant

Éthylène $\beta = 0,003720$

Oxygène $\beta = 0,003670$

Soit pour :

$C^2H^4 + O$ $\beta = 0,003703$

$C^2H^4 + O^2$ $\beta = 0,003695$

$C^2H^4 + O$ secs à la lumière

No°	h	H	t	T	Po
70	— 55,2	754,7	20°5	21°16	646,5 au début
	— 57,2	751,4	17°5	19 08	646,6 après 2 ans

$C^2H^4 + O$ humides à la lumière

No°	h	H	t	T	f	Po
71	+ 4,1	754,0	21°	20°60	18,1	685,2 au début
	+ 8,0	745,0	18°	19°42	16,7	685,0 après 2 ans

$C^2H^4 + O^2$ secs à la lumière

No°	h	H	t	T	Po
72	+ 5,2	754,4	20°5	21°14	702,2 au début
	+ 7,7	746,3	18°	19°25	702,0 après 2 ans

C² H⁴ + O² humides à la lumière

N ^{os}	h	H	t	T	f	Po
67	+ 5,0	754,0	20°5	21°08	18,6	684,6 au début
	+ 5,2	744,9	17°8	18°86	16,1	684,2 après 2 ans

C² H⁴ + O² secs à l'obscurité

N ^{os}	h	H	t	T	Po
74	— 3,6	766,2	19°5	20°22	707,3 au début
	+ 8,5	749,5	17°5	18°68	707,1 après 2 ans

On voit donc que la lumière solaire, n'a pas d'action sur les mélanges secs ou humides, d'éthylène et d'oxygène.

6. — Action de la lumière sur les mélanges d'éthylène et d'hydrogène

Préparation des gaz. — L'éthylène et l'hydrogène ont été préparés comme il a été dit précédemment.

Mélanges étudiés :

C²H⁴ + H² secs ou humides.

Coefficient de dilatation sous volume constant :

Ethylène $\beta = 0,003720$

Hydrogène $\beta = 0,003673$

Soit pour :

C²H⁴ + H² $\beta = 0,0036965$

C² H⁴ + H² secs à la lumière

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
66	+ 34,0	754,9	20°5	21°18	729,2 au début
	+ 38,7	744,6	18°	19°35	729,0 après 2 ans

C² H⁴ + H² secs à l'obscurité

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
68	— 22,5	766,2	19°5	19°92	690,5 au début
	— 9,1	749,5	17°5	18°65	690,7 après 2 ans

C² H⁴ + H² humides à la lumière

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
65	— 7,5	754,0	21°	20°98	18,5	673,3 au début
	— 4,2	744,5	18°	19°30	16,6	673,5 après 2 ans

C² H⁴ + H² humides à l'obscurité

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
73	+ 21,2	766,1	19°5	19°68	17,1	715,6 au début
	+ 32,5	750,5	17°5	18°60	15,9	715,7 après 2 ans

Mêmes conclusions que pour les essais précédents c'est-à-dire que la lumière n'a pas d'action sur les mélanges d'éthylène et d'hydrogène secs ou humides.

7. — Action de la lumière sur les mélanges d'acétylène et d'oxygène

Préparation des gaz.

Acétylène. — L'acétylène est retiré du carbure de calcium. Le gaz, dégagé par action de l'eau sur le carbure, est dirigé dans un laveur contenant du chlorure cuivreux ammoniacal. Le précipité d'acétylure de cuivre est séparé de la liqueur surnageante et lavé par décantation à l'eau jusqu'à décoloration complète des eaux de lavages. Enfin la bouillie restante est introduite dans un ballon muni d'un tube à boule et à robinet et d'un tube à dégagement communiquant avec un laveur à potasse étendue. Par le tube à boule, on introduit peu à peu de l'acide chlorhydrique dilué ; à une douce chaleur l'acétylène se dégage ; le laveur à potasse arrête les traces d'acide chlorhydrique entraîné.

On obtient ainsi de l'acétylène pur, presque inodore.

Oxygène. — Préparé par le bioxyde de sodium.

Mélanges étudiés :

$C^2H^2 + O$ secs ou humides.

$C^2H^2 + O^2$ —

$C^2H^2 + O^4$ —

Coefficients de dilatation sous volume constant :

Acétylène $\beta = 0,003724$

Oxygène $\beta = 0,003670$

Soit pour :

$$\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O} = 0,003706$$

$$\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O}^2 \beta = 0,003697$$

$$\text{C}^2\text{H}^2 + \text{O}^2 \beta = 0,003688$$

C²H² + O secs à la lumière.

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	P ₀
51	— 71,5	763,8	19°	19°76	643,0 au début.
	— 53,3	744,6	18°	19°36	643,2 après 2 ans

C²H² + O humides à la lumière.

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	P ₀
59	— 61,2	761,0	20°	20°06	17,45	632,9 au début
	— 50,8	746,3	17°8	19,08	16,4	632,5 après 2 ans

C²H² + O² secs à la lumière.

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	P ₀
61	— 58,8	761,0	20°	20°08	651,6 au début
	— 44,7	744,6	18°	19°30	651,5 après 2 ans

C²H² + O² humides à la lumière.

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	P ₀
60	— 16,1	761,0	20°	20°09	17,5	674,8 au début
	— 11,3	751,5	17°8	18°96	16,2	674,6 après 2 ans

$C^1H^1 + O^1$ secs à la lumière.

N°	h	H	t	T	Po
64	— 20,5	768,8	19°	19°68	690,8 au début
	— 5,3	746,3	17°8	19°10	690,3 après 2 ans

$C^1H^1 + O^1$ humides à la lumière

N°	h	H	t	T	f	Po
54	— 20,4	763,8	19°	19°90	17,3	674,3 au début
	— 3,0	744,6	18°	19°50	16,8	674,2 après 2 ans

$C^1H^1 + O^1$ secs à l'obscurité

N°	h	H	t	T	Po
63	— 73,2	763,9	19°	20°02	641,1 au début
	— 62,2	749,5	17°5	18°65	641,3 après 2 ans

$C^1H^1 + O^1$ humides à l'obscurité

N°	h	H	t	T	f	Po
62	— 22,4	763,9	19°	19°78	17,15	672,9 au début
	— 12,8	749,5	17°5	18°60	15,9	672,6 après 2 ans

On voit encore ici que la lumière est sans action sur les mélanges d'acétylène et d'oxygène secs ou humides.

8. — Action de la lumière sur les mélanges d'acétylène et d'hydrogène

Préparation des gaz. — Déjà donnée.

Mélanges étudiés : $C^2 H^2 + H^2$ secs ou humides.

Coefficients de dilatation sous volume constant :

Acétylène $\beta = 0,003724$

Hydrogène $\beta = 0,003673$

Soit pour :

$C^2 H^2 + H^2$ $\beta = 0,0036985$

$C^2 H^2 + H^2$ secs à la lumière

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
55	— 54,1	763,8	19°	19°88	659,0 au début
	— 39,2	746,3	17°8	19°06	658,7 après 2 ans

$C^2 H^2 + H^2$ secs à l'obscurité

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	Po
53	— 129,4	763,9	19°	19°60	589,7 au début
	— 117,8	749,5	17°5	18°52	589,5 après 2 ans

$C^2 H^2 + H^2$ humides à la lumière

N ^{os}	<i>h</i>	H	<i>t</i>	T	<i>f</i>	Po
56	— 9,7	761,0	20°	20°06	17,45	680,8 au début
	— 4,3	751,0	17°8	19°00	16,30	680,5 après 2 ans

C² H² & H² humides à l'obscurité

N ^o	V	U	V	T	P	P ^o
52	75,0	763,9	195	18° 54	17,0	624,3 au début
—	64,7	749,5	175	18° 48	15,8	624,5 après 2 ans

La lumière solaire n'a donc aucune action sur les mélanges secs ou humides d'acétylène et d'hydrogène à la température ordinaire.

Nous ferons à propos de toutes les expériences précédentes la remarque suivante : étant donné que, d'une part, la contraction dans ces expériences est sensiblement la même pour tous les mélanges gazeux et qu'elle est à peu près semblable à celle des témoins 17 et 18 (hydrogène ou air secs), on ne peut invoquer cette contraction comme preuve de combinaison commençante : elle est très probablement due à une légère condensation du gaz par les enveloppes de verre, condensation dont Victor Regnault a démontré plusieurs fois l'existence. On peut aussi considérer, comme cause de contraction faible, une légère oxydation du mercure dans le cas des mélanges gazeux contenant de l'oxygène.

Cette première série d'expériences démontre, en particulier, que la lumière solaire à froid, ne détermine même pas un commencement de combinaison après des années entre l'hydrogène ou l'oxyde de carbone et l'oxygène.

Devant ces résultats, nous nous sommes demandé si

l'ozone pouvait transformer, directement et à la température ordinaire, l'hydrogène en eau et l'oxyde de carbone en acide carbonique, et quelle était l'influence de la lumière dans cette réaction. C'est ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II

Action de l'ozone sur l'oxyde de carbone ou sur l'hydrogène. — Influence de la lumière

M. Berthelot, en soumettant à l'action des effluves électriques, le mélange hydrogène et oxygène, n'avait observé aucune combinaison, tandis que, dans les mêmes conditions, l'oxyde de carbone et l'oxygène donnaient de l'acide carbonique. Mais, dans ces expériences, l'action de l'ozone sur l'hydrogène ou sur l'oxyde de carbone se compliquait de l'action de l'effluve sur ces mélanges et de la formation d'oxygène ozonisé naissant.

Il fallait donc, pour remplir le but que nous nous étions proposé, préparer préalablement l'oxygène ozonisé et le faire agir ensuite sur l'hydrogène ou l'oxyde de carbone. Nous avons vu que Pickel, dans le cas de l'hydrogène, avait observé la formation d'eau ; cet auteur étudiait l'action de la chaleur sur les mélanges d'hydrogène et d'ozone.

Pour l'oxyde de carbone, Remsen et Southworth n'ont observé aucune formation d'acide carbonique. Ils faisaient passer dans de grands ballons exposés au so-

leil, un mélange d'oxyde de carbone et d'ozone ; à la suite un laveur contenait de l'eau de chaux. Après plusieurs heures, cette dernière ne s'est pas troublée.

« En considérant que l'ozone agit violemment sur certaines combinaisons saturées, que l'atome libre O de O^3 a une grande affinité à se combiner à d'autres corps », ces résultats paraissaient inexplicables à ces auteurs (1). Ils en concluent que « l'oxyde de carbone, à la température ordinaire, n'a pas une très grande tendance à se combiner à l'oxygène ».

Nous verrons, dans les expériences que nous avons faites sur ce sujet, qu'en réalité l'hydrogène et l'oxyde de carbone ne sont pas oxydés immédiatement par l'ozone à la température ordinaire, même sous l'influence de la lumière, mais qu'il faut, pour que cette oxydation ait lieu, que l'ozone se décompose préalablement en $O^2 + O$, l'oxygène naissant atomique oxyde alors l'hydrogène ou l'oxyde de carbone.

La décomposition spontanée de l'ozone est très lente à froid, même à la lumière, c'est ce qui explique que Remsen et Southworth n'ont pu, après quelques heures, déceler la formation de traces d'acide carbonique.

1. REMSEN et SONTWORTH. *Berichte. deuts. chem. Gesell.*, 1875, VIII (b), p. 1416.

1. — Action de l'ozone sur l'oxyde de carbone

Influence de la lumière

Nous avons d'abord répété l'expérience de Remsen et Southworth dans les conditions suivantes :

Dans un tube de 375 centimètres cubes environ de capacité, arrivent, au moyen d'un tube à trois branches soudé à l'appareil, un mélange d'oxyde de carbone (pur et débarrassé de toute trace d'acide carbonique par passage dans plusieurs laveurs à potasse et à eau de baryte) et d'oxygène ozonisé.

Nous donnerons plus loin la préparation et la purification de chacun de ces gaz.

A la suite du tube sont soudés à la cire Golaz (1) deux barboteurs contenant : le premier, 50 centimètres cubes d'eau de baryte titrée, le second, une solution étendue d'iodure de potassium pur.

On a fait passer ainsi pendant 1 heure :

634 cc. d'oxygène ozonisé (à 150 mgr. d'ozone par litre).

666 cc. d'oxyde de carbone.

1. Nous nous sommes préalablement assurés que la cire Golaz n'est nullement attaquée par l'ozone à froid. Pour cela dans un tube large, soudé à l'ozoniseur, nous avons introduit une petite nacelle contenant d'un côté un peu de cire fondue puis refroidie et de l'autre de la cire pulvérisée. La nacelle étant tarée, nous avons fait passer pendant deux heures, 2.500 centimètres cubes d'oxygène ozonisé. La nacelle n'a pas diminué de poids ; la surface brillante de la cire était intacte.

Titrage de la solution barytique :

Avant l'expérience : HCl N (correspondant à 50 cc.

eau de baryte). 14 cc. 45

Après l'expérience : HCl N (correspondant à 50 cc.

eau de baryte) 11 cc. 32

Différence 3 cc. 13

soit en CO² 0 gr. 022 $\times$ 3,13 = 0 gr. 06886

ou 35 cc. 04

Dans le laveur à iodure de potassium, nous avons dosé l'iode mis en liberté par l'ozone.

Hyposulfite de soude $\frac{N}{10} = 0$ cc. 4.

Soit en ozone 0 cc. 45

Le passage à travers l'eau de baryte a donc décomposé presque totalement l'ozone et, grâce à cette décomposition et à la formation d'oxygène atomique naissant, l'oxyde de carbone s'est partiellement transformé en acide carbonique.

En même temps, nous avons observé que le précipité barytique formé ne renferme pas uniquement du carbonate de baryte, mais il contient aussi une petite quantité de bioxyde de baryum.

En effet, si on traite ce précipité par l'acide chlorhydrique en présence d'iodure de potassium, il se dégage de l'iode ; le même précipité, additionné d'acide sulfurique étendu, d'une goutte de bichromate de potassium, et d'éther, donne à ce dernier une coloration bleue (ré-

action de Barreswill), due à la formation d'eau oxygénée.

En remplaçant l'eau de baryte par de l'eau de chaux, nous n'avons pas obtenu de précipité. Il s'est à peine formé dans le tube intérieur du barboteur un faible anneau, qui, traité par l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium, n'a donné qu'une trace douteuse d'iode.

Évidemment, dans cette expérience, il s'est bien formé de l'acide carbonique, mais outre l'action de l'ozone sur l'oxyde de carbone, il faut considérer l'action destructive de l'eau de baryte sur l'ozone et la formation de bioxyde de baryum.

On doit toutefois remarquer, qu'en faisant passer de l'oxyde de carbone sur du bioxyde de baryum en suspension dans l'eau, nous n'avons pas obtenu de carbonate de baryte.

Nous nous sommes, en conséquence, attachés à étudier l'action, sous l'influence seule de la lumière, de l'ozone sur l'oxyde de carbone.

Pour cela, le mélange des deux gaz secs ou humides, a d'abord été exposé à la lumière dans des appareils scellés, nous avons ensuite détruit par passage sous le mercure l'ozone résiduel, puis nous avons dosé au moyen de l'eau de baryte l'acide carbonique formé.

Préparation des gaz

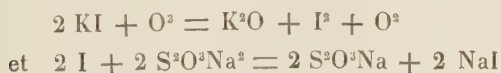
a) *Oxygène ozonisé.* — L'oxygène, préparé par le bioxyde de sodium, est d'abord lavé à l'eau, puis recueilli dans un gazomètre. En sortant du gazomètre, il passe dans un laveur à potasse étendue, dans un tube à baryte

hydratée humide et dans un laveur à eau de baryte servant de témoin (ce dernier doit constamment rester limpide). Enfin, il est séché sur l'acide sulfurique puis sur l'anhydride phosphorique. Ce dernier tube en U est soudé directement à l'ozoniseur Berthelot, actionné par une bobine Ruhmkorff et 4 éléments au bichromate à vase poreux.

Les tubes ou appareils que nous adapterons ensuite à l'ozoniseur, y seront, soit soudés, soit mastiqués à la cire Golaz (que nous avons reconnue inattaquable à froid par l'ozone).

Titrage de l'oxygène ozonisé. — Nous déterminons le titre de l'ozone en dosant l'iode mis en liberté dans une solution d'iodure de potassium à 2 % (exempt d'iodate). Dans un vase cylindrique de 150 cc., on retourne une éprouvette graduée de 100 cc., munie d'un robinet à sa partie supérieure. On verse dans le vase un peu plus de 100 cc. de la solution d'iodure acidulée par l'acide sulfurique, puis, par aspiration on remplit l'éprouvette de cette solution ; on fait alors arriver l'oxygène ozonisé dans l'éprouvette par un tube fin recourbé. Lorsque 100 cc. de gaz sont recueillis, on retire l'appareil et dose l'iode à l'hyposulfite de soude.

D'après les formules :



on voit que 1 cc. d'hyposulfite $\frac{\text{N}}{10}$ correspond à 2 mgr. 4 d'ozone ou à 1 cc. 119 à 0° sous 760 ^m/_m.

b) *Oxyde de carbone.* — L'oxyde de carbone est préparé par l'acide oxalique et l'acide sulfurique. Nous n'avons pas employé le chlorure cuivreux pour le purifier; dans cette opération, l'oxyde de carbone obtenu contient une trace d'hydrogène.

Le gaz, lavé d'abord à la potasse, est recueilli dans un gazomètre. A sa sortie, il est lavé et séché soigneusement de la même façon que l'oxygène. Il a été reconnu parfaitement pur.

Pour l'expérience, on le fait arriver au contact de l'oxygène ozonisé, par un tube soudé latéralement à la sortie de l'ozoniseur.

Essais préliminaires. — Nous avons fait passer le mélange des gaz (humides) ainsi obtenus, dans un tube de 155 cc. de capacité, muni à chaque extrémité d'un robinet. Après une heure de passage, nous avons fermé les robinets (1) et détaché le tube de l'ozoniseur. Après quatre jours d'exposition à la lumière solaire, les gaz sont retirés et l'ozone résiduel détruit par passage sous le mercure.

Nous avons trouvé :

$$\text{CO}^2 = 4,71 \%$$

$$\text{CO} = 34,84 \text{ —}$$

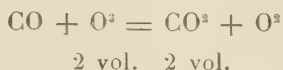
$$\text{O} = 59,35 \text{ —}$$

$$\text{Az} = 1,10 \text{ —}$$

$$\hline 100,00$$

1. L'intérieur des robinets est enduit d'acide phosphorique sirupeux, à l'exclusion de toute graisse, ou de vaseline.

L'oxygène ozonisé, titré d'avance, contenait en volume environ 9 cc. d'ozone sur 100 cc. D'après les proportions d'oxygène et d'oxyde de carbone contenues dans le mélange, on peut en déduire que pour 100 cc. de ce mélange il y avait environ 5 cc. 4 d'ozone qui, transformé totalement en acide carbonique, auraient donné le même volume: 5 cc. 4 pour 100 d'acide carbonique.



Or nous n'avons trouvé que 4 cc. 7 d'acide carbonique, mais, comme nous l'avons dit, il restait encore une faible quantité d'ozone après les quatre jours d'exposition à la lumière.

La même expérience a été répétée sur les gaz secs.

Après dix-sept jours d'exposition à la lumière, les gaz retirés sont analysés, l'ozone résiduel ayant été détruit par passage sous le mercure.

$$\begin{array}{rcl} \text{CO}^2 & = & 1,50 \text{ } \frac{\text{o}}{\text{o}} \\ \text{CO} & = & 58,17 \text{ —} \\ \text{O} & = & 40,33 \text{ — (trace d'azote).} \\ & & \hline & & 100,00 \end{array}$$

Par les résultats de ces analyses, on voit que l'oxyde de carbone est bien transformé directement en acide carbonique par l'ozone et que cette réaction est favorisée par la présence d'humidité.

Afin de déterminer l'influence de la lumière sur cette

réaction, nous avons fait, en série, les expériences suivantes.

Des tubes de verre, fermés à une extrémité et étirés à l'autre extrémité, sont lavés aux acides, à l'eau et séchés.

On y fait arriver, par un tube effilé, un mélange d'oxygène ozonisé et d'oxyde de carbone (secs ou humides suivant les cas). Lorsque l'air du tube a été complètement chassé, on arrête le courant d'oxygène et on ne fait arriver l'oxyde de carbone que très lentement en retirant le tube effilé jusque dans la partie étirée, qu'on scelle alors d'un trait fin de chalumeau.

Ces tubes scellés, après exposition à la lumière ou conservation à l'obscurité, sont introduits sous une éprouvette sur la cuve à mercure. On brise la pointe effilée et recueille les gaz. Quand il reste encore de l'ozone, le mercure s'oxyde immédiatement. On fait passer, s'il est nécessaire, les gaz dans une seconde éprouvette jusqu'à ce que la surface du mercure reste brillante. En général, même lorsqu'il restait une forte proportion d'ozone, deux barbotages du gaz sous le mercure, ont suffi.

Voici les résultats obtenus : l'acide carbonique trouvé est rapporté à l'oxygène total (ozone compris);

<i>Gaz secs</i>	à la lumière
	CO ² % de l'oxygène total
Après 1 h. 30 m.	0,00 —
— 8 h.	0,72 —
— 2 jours.	1,35 —
— 8 jours.	2,83 —

<i>Gaz secs</i>	à l'obscurité
Après 8 jours.	0,88 %
— 17 jours.	1,42 —

On constate que même après huit jours à la lumière ou dix-sept jours à l'obscurité, il reste encore de l'ozone.

<i>Gaz humides</i>	CO ²
Après 7 heures	2,50 %
— 1 jour	3,67 —

Après dosage de l'acide carbonique, les gaz restants étaient formés du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène dans les proportions suivantes :

CO	de 41,6 à 48 %
O	de 58,4 à 52 —

c'est-à-dire qu'il y avait un grand excès d'oxyde de carbone par rapport à l'ozone.

Au contraire, dans les essais suivants nous avons mis en présence des quantités d'oxyde de carbone a peu près correspondantes à celles d'ozone.

Pour cela, nous avons préparé des petites ampoules de verre mince (bien lavées aux acides et à l'eau distillée), nous les avons remplies d'oxyde de carbone pur et humide, puis scellées.

Ces petites ampoules furent introduites dans des tubes de verre (également lavés) et étirés ensuite à leurs deux extrémités. La contenance de ces derniers était environ 10 à 12 fois celle des ampoules.

Après avoir fait passer dans ces tubes un courant

d'oxygène ozonisé (oxygène contenant environ 100 mgr. d'ozone par litre) on scelle d'un trait de chalumeau les extrémités étirées, puis, par un léger choc, on brise l'ampoule intérieure. Le mélange gazeux est mis ensuite à la lumière ou à l'obscurité. Pour l'analyse, il suffit de faire passer les gaz dans une éprouvette sur le mercure en brisant les pointes effilées, et doser l'acide carbonique après destruction de l'ozone résiduel.

	CO [*] formé par rapport à l'oxygène total	
	Lumière	Obscurité
Après 22 heures	0,18 %	0,00
— 2 jours	1,50 —	0,00 (traces)
— 4 jours 1/2	1,75 —	1,11
— 7 jours	—	1,55

L'oxyde de carbone et l'oxygène furent ensuite trouvés dans les proportions moyennes suivantes :

$$\text{CO} = 8,3 \%$$

$$\text{O} = 91,7 \%$$

On remarquera que, dans cette série d'expériences et celle qui suit, l'acide carbonique trouvé est plus faible, pour ces mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène ozonisé, que dans les précédentes, mais il ne faut pas oublier que l'acide carbonique formé est rapporté à l'oxygène total, et que, d'autre part, pour comparer l'action de l'humidité, il faut se placer dans les mêmes conditions de température et de lumière.

Les résultats suivants, obtenus à la suite d'essais faits

en même temps et de la même façon que les précédents, mettent en évidence l'action favorisante de l'humidité. Après quatre jours d'exposition à la lumière :

CO ² % de l'oxygène total.		
Gaz secs	humides	en présence d'eau
0,41 %	1,75 %	1,75 %

Nous allons essayer de démontrer que, *l'ozone étant en excès*, tout l'oxyde de carbone peut être transformé en acide carbonique, et, dans des conditions contraires, qu'en présence d'un *excès d'oxyde de carbone* tout l'ozone est employé à cette oxydation.

I. — *Oxyde de carbone en présence d'excès d'ozone*

Un tube en verre mince est étiré en deux endroits, de telle sorte que le volume compris entre les deux parties effilées soit de 3 à 5 cc. On le remplit de mercure jusqu'à un trait de repère dans la partie étirée supérieure, puis on fait couler le mercure par un robinet fixé à la partie inférieure, jusqu'à un second trait de repère établi au milieu de cet étirement. Le poids du mercure, divisé par la densité, donne le volume compris entre ces deux points de repère.

Cela fait, on lave l'ampoule aux acides, à l'eau distillée et on la sèche (1). Elle est placée ensuite à côté d'un

1. En raison de l'extrême fragilité de l'ampoule, cette opération est très délicate, il faut en préparer plusieurs pour en réussir une seule.

thermomètre, à l'intérieur d'un bain de limaille de fer, les parties effilées sortant seules du bain métallique.

On fait alors passer un courant d'oxyde de carbone pur et sec ; à l'autre extrémité un tube recourbé plonge de 1 millimètre au plus, dans l'acide sulfurique concentré. Lorsque l'ampoule est bien remplie d'oxyde de carbone, et que l'air a été complètement chassé, on ferme, d'un trait fin de chalumeau, les parties effilées aux traits de repère et on note la température et la pression atmosphérique.

Cette ampoule est ensuite introduite dans un matras (lavé et séché) d'environ 100 cc. Le col de ce matras est étiré. On y fait arriver, jusqu'au fond, un courant d'oxygène ozonisé (à 7,6 % d'ozone en volume).

On scelle le matras lorsqu'il est rempli d'oxygène ozonisé, et par agitation on brise l'ampoule intérieure.

Le mélange gazeux a été exposé à la lumière pendant quatre-vingt-trois jours ; on y a dosé ensuite l'acide carbonique formé.

Voici les données numériques et le résultat d'une opération :

a) Calibrage de l'ampoule :

Poids du mercure	60 gr. 30
Volume de l'ampoule	4 cc. 43

b) Volume d'oxyde de carbone employé :

Volume.	4 cc. 43
Température	11°
Pression atmosphérique . . .	748 m/m
donc volume à 0° sous 760 m/m .	4 cc. 182

Après quatre-vingt-trois jours d'exposition à la lumière, on recueille le gaz sous le mercure (il restait encore de l'ozone).

Volume recueilli (à l'état humide) . . . 114 cc. 6

Température 12°5

Pression atmosphérique. . . . 753 m/m 8

Acide carbonique trouvé 4 cc. 35, soit 3,80 % (du gaz total).

Ce qui donne V_o volume de l'acide carbonique trouvé à 0
(760) sous 760 m/m et sec.

$$V_o = 4 \text{ cc. } 35 \times \frac{753,8 - 10,8}{760 (1 + \alpha t)} = 4 \text{ cc. } 06.$$

Le volume primitif d'oxyde de carbone employé était de 4 cc. 18: il y aurait donc 97,12% d'oxyde de carbone transformé en acide carbonique par l'ozone; comme ce dernier était encore en excès après quatre-vingt-trois jours d'exposition à la lumière, on peut très bien conclure que tout l'oxyde de carbone, en présence d'excès d'ozone, se trouve transformé en acide carbonique.

II. — *Oxyde de carbone en excès en présence d'ozone*

Nous avons essayé de résoudre cette seconde question par la méthode suivante, basée sur la mesure de la pression du mélange $\text{CO} + \text{O}^3$.

Des deux équations suivantes, pouvant traduire le phénomène d'oxydation de l'oxyde de carbone par l'ozone :



la première n'implique aucun changement de volume, tandis que, d'après la seconde, il y aurait contraction de 2 volumes pour 8 volumes primitifs, c'est-à-dire $\frac{1}{4}$.

D'autre part la formule théorique :

$$(3) \quad O^3 = O^2 + O$$

ou pratiquement :

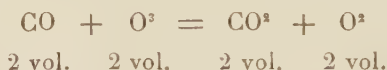
$$(3 \text{ bis}) \quad 2 O^3 = 2 O^2 + O$$

traduisant le phénomène de décomposition spontanée de l'ozone, indique une augmentation de $\frac{1}{2}$ volume.

Donc, lorsque nous mettons en présence de l'oxyde de carbone et de l'ozone, le premier gaz en excès, il n'y a que l'équation (1) seule ou une somme des équations (2) et (3) d'après des coefficients déterminés, qui pourrait expliquer une invariabilité de volume ou de pression.

Or cette dernière hypothèse, d'une combinaison entre les équations (2) et (3) n'est pas à prévoir, elle est certainement irréalisée.

Il reste alors l'équation (1)



qui, considérée seule, et s'appliquant au cas où le volume et par conséquent la pression restent constants, démontrerait que tout l'ozone (en n'envisageant, du

moins, que l'oxygène libre qu'il produit), est employé à la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique.

L'appareil, que nous avons construit dans ce but (fig. 3)

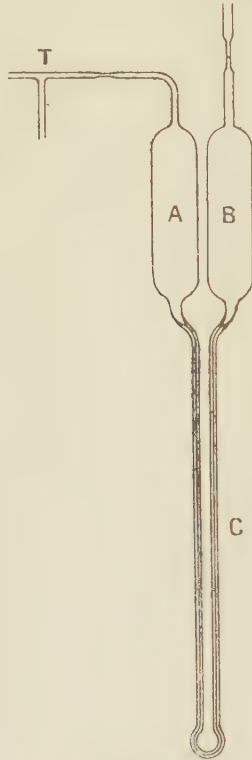


FIG. 3

se compose d'un tube demi-capillaire C, d'une longueur de 1 mètre environ et recourbé sur lui-même en son milieu. Il est terminé à chaque extrémité par un petit ballon de 50 cc.

Au col d'un de ces ballons A, est soudé un tube à

trois blanches T, fin et étroit, permettant d'y faire arriver d'une part un courant d'oxyde de carbone, d'autre part un courant d'oxygène ozonisé. Le col de l'autre ballon est étiré.

L'appareil étant lavé et séché, on y fait d'abord passer un courant d'oxygène ozonisé sec ; puis lorsque l'air est complètement chassé, on y fait pénétrer lentement quelques bulles d'oxyde de carbone pur et sec. On sépare alors, par un trait de chalumeau, l'appareil du tube à trois branches. Ce dernier, à ce moment, ne contient que de l'oxyde de carbone, il n'y a donc aucun danger d'explosion.

Par l'autre ballon, et au moyen d'un tube très fin, on fait écouler dans le tube demi-capillaire quelques gouttes d'acide sulfurique pur, de façon à ne pas intercaler d'index d'air dans la colonne d'acide. Le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène ozonisé se trouve ainsi emprisonné dans le premier ballon.

On fait ensuite passer dans le second ballon, au moyen d'un tube effilé, un rapide courant d'oxyde de carbone pur et sec pour chasser tout l'oxygène ozonisé contenu, puis on scelle le col de ce ballon dans la partie étirée d'avance.

On a donc d'un côté un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène ozonisé, et de l'autre de l'oxyde de carbone, séparés par une colonne d'acide sulfurique. Les variations de hauteur des niveaux de l'acide dans le tube demi-capillaire nous donneront les variations relatives de pressions à l'intérieur de chacun des ballons.

L'appareil est alors placé dans un récipient de verre plein d'eau et exposé à la lumière.

La température est la même dans les deux ballons ; la pression barométrique n'a aucune action, le tout étant clos ; il ne reste donc qu'à observer les variations de niveaux.

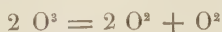
Pendant la première heure il s'est produit une très légère ascension de l'acide sulfurique du côté du ballon à oxyde de carbone seul, puis, lorsque l'équilibre de température s'est établi, le niveau est resté stationnaire.

L'expérience a duré plus de quatre mois (127 jours).

Chaque jour le niveau de l'acide fut repéré, nous n'avons observé aucune variation, ou du moins, pas de variation supérieure à $\frac{1}{4}$ de millimètre pendant les quatre mois.

Or 0 $\frac{m}{m}$ 25 de hauteur d'acide sulfurique équivalent, comme pression à 0 $\frac{m}{m}$ 25 $\times \frac{1,84}{13,596} = 0 \frac{m}{m}$ 034 de mercure. c'est-à-dire pour une pression moyenne de 760 $\frac{m}{m}$ une variation de $\frac{1}{22,000}$ ou 0,0045 %.

Une augmentation de pression de 0 $\frac{m}{m}$ 25 (SO^4H^2) correspondrait donc à la destruction spontanée de 0,009 % d'ozone d'après la formule :



Comme nous n'avons pas observé une telle variation de pression, nous pouvons conclure qu'il ne s'est pas détruit une trace d'ozone qui n'ait servi à l'oxydation de l'oxyde de carbone.

Après les quatre mois d'exposition à la lumière, nous avons brisé, sous le mercure, le tube demi-capillaire, au niveau de l'acide sulfurique, puis recueilli les gaz du premier ballon dans une éprouvette. La surface du mercure est restée parfaitement brillante ; un prélèvement fait sur le gaz n'a pas donné trace d'odeur d'ozone.

L'analyse du gaz sur 22 cc. 50 a donné :

$$\begin{array}{rcl} \text{CO}^2 & = & 0 \text{ cc. } 70 \\ \text{O} & = & 9 \quad 40 \\ \text{CO} & = & 12 \quad 40 \quad (\text{pas d'azote}) \\ \hline & & 22 \text{ cc. } 50 \end{array}$$

soit :

$$\begin{array}{rcl} \text{CO}^2 & = & 3,11 \% \\ \text{O} & = & 41,77 \\ \text{CO} & = & 55,11 \\ \hline & & 99,99 \end{array}$$

Si on rapporte la quantité d'acide carbonique formé au volume primitif d'oxygène ozonisé $\text{O}^2 + \text{O}^3$ qui est égal à O^3 final, soit 41,77, on trouve :

$\text{CO}^2 = 7,44 \%$ de l'oxygène ozonisé total primitif.

Nous avons par des dosages d'ozone déterminé le titre de l'oxygène ozonisé, il était environ de 7 °. en volume.

Il est évident qu'il devrait être exactement de 7,44 °., mais on sait que la richesse en ozone de l'oxygène ozonisé est très variable ; d'ailleurs nous n'avions aucun moyen de déterminer directement ce titre sur le gaz même, introduit dans le ballon avec l'oxyde de carbone.

Après avoir démontré que l'oxyde de carbone peut être totalement oxydé par l'ozone, et que la lumière en particulier favorise ce phénomène, nous avons essayé de déterminer de quelle façon la lumière agissait, c'est-à-dire si l'action lumineuse excitait directement l'oxydation de l'oxyde de carbone, ou simplement, si la lumière, facilitant, comme on le sait, la décomposition de l'ozone, activait ainsi indirectement la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique.

Nous avons en conséquence, dans une série d'essais, aussi comparables que possible, dosé, d'une part, l'acide carbonique formé, et d'autre part la quantité d'ozone qui se décomposait dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'oxyde de carbone. Pour cela nous avons préparé, comme dans certaines expériences précédentes, des ampoules en verre mince de 3 à 4 cc. environ, remplies, les unes d'oxyde de carbone pur, les autres d'acide carbonique pur.

Ces ampoules sont introduites dans des tubes de verre, étirés ensuite à chaque extrémité. On y fait passer un courant d'oxygène ozonisé, puis on scelle aux deux extrémités.

Après avoir brisé les ampoules intérieures, les tubes sont exposés à la lumière.

On dose à des intervalles de temps variables, d'une part l'acide carbonique (dans un tube à CO), d'autre part l'ozone restant (dans un tube à CO²).

Pour ce dernier dosage, nous introduisons avec précaution, le tube dans une éprouvette résistante fermée par un bouchon rodé à l'émeri. Cette éprouvette contient

d'avance, une solution acide d'iode de potassium à 2 %. Par agitation, on brise les pointes effilées du tube.

On dose ensuite l'iode à l'hyposulfite $\frac{N}{50}$.

Au début, une série de tubes à CO_2 a donné en moyenne : oxygène ozonisé à 4 % en volume.

Dans les tubes à CO , nous avons trouvé :

Après 1 jour	CO_2 %	0,61	par rapport à l'oxygène total
— 2 jours	—	1,28	—
— 4 jours	—	1,85	—
— 7 jours	—	1,98	—

tandis que dans les tubes à CO_2 , nous avons trouvé :

Après 2 jours	ozone % en volume	2,74
— 4 jours	—	2,50
— 7 jours	—	2,40

Comparons les quantités d'acide carbonique formées, et celles d'ozone détruites dans le même temps, nous aurons :

	CO_2 formé	O_3 détruit
2 jours	1,28	1,26
4 jours	1,85	1,50
7 jours	1,98	1,60

En ayant égard à la difficulté d'avoir au début, dans tous les tubes, de l'oxygène ozonisé à titre constant, il paraît, d'après ces résultats, que la vitesse de formation de l'acide carbonique par l'action de l'ozone sur l'oxyde

de carbone est sensiblement le même que la vitesse de décomposition de l'ozone dans les mêmes conditions ; ceci revient à dire que l'oxyde de carbone n'est transformé en acide carbonique qu'au fur et à mesure que l'ozone se détruit, en donnant de l'oxygène naissant atomique et que c'est ce dernier qui effectue, au moment où il prend naissance, le phénomène d'oxydation.

2. — Action de l'ozone sur l'hydrogène

Influence de la lumière

Dans les premières expériences, nous avons vu que l'hydrogène et l'oxygène, après une très longue exposition au soleil, ne donnaient aucune combinaison.

Il restait donc à étudier l'action de l'ozone sur l'hydrogène sous l'influence de la lumière.

Cette étude a été conduite de deux façons différentes :

A) Dans un premier procédé, nous faisons passer dans un tube sec et exposé à la lumière, un mélange d'hydrogène et d'oxygène ozonisé secs et préparés chacun séparément. L'eau, s'il s'en formait, était recueillie dans un appareil desséchant pesé à l'avance. L'étude sur des gaz humides échappait à cette méthode.

B) Dans le second procédé, nous exposons, au soleil ou à l'obscurité, un mélange d'oxygène ozonisé sec ou humide et d'hydrogène sec ou humide, ce dernier en volume déterminé ; puis après un temps variable, nous dosons l'hydrogène restant.

A) Pour la première partie de cette étude, nous avons construit l'appareil suivant.

A la sortie d'un ozoniseur de Berthelot est soudé, par l'intermédiaire d'un tube à trois branches, un second tube très large, d'environ 300 cc. de capacité. L'autre extrémité de ce dernier porte un rodage à l'émeri, pouvant recevoir une série de tubes en U contenant de l'anhydride phosphorique et s'adaptant les uns aux autres par des rodages soignés (1). La branche libre entre l'ozoniseur et le tube large porte également soudé un appareil desséchant, à P_2O_5 ; de même à l'entrée de l'ozoniseur. On peut donc faire pénétrer dans le tube large (tube à réaction) d'une part de l'oxygène ozonisé sec, d'autre part un autre gaz, de l'hydrogène sec, par exemple.

L'appareil est aussi, avant l'expérience, soigneusement desséché par un courant d'air sec à 200°.

Pour assurer la bonne jonction des rodages, ceux-ci sont imprégnés très légèrement de vaseline.

Avant chaque pesée, les rodages du premier tube à P_2O_5 sont lavés à l'alcool et à l'éther. Ce tube, laissé pendant deux heures dans la cage de la balance, est taré par un tube de même dimension.

A la suite du dernier tube à P_2O_5 , nous avons placé quelquefois un barboteur spiroïdal à iodure de potassium, pour déterminer la quantité d'ozone passée dans

1. On ne pèse avant et après l'expérience que le premier tube, le suivant ne sert qu'à protéger le premier contre toute rentrée d'humidité pouvant provenir de l'extérieur.

l'appareil ; un seul de ces laveurs suffisait, jamais nous n'avons décelé une trace d'ozone à la sortie, du moins par l'odeur.

1) Nous avons fait passer d'abord l'oxygène ozonisé seul, afin de déterminer l'action que pouvait exercer l'ozone sur l'anhydride phosphorique.

Volume d'oxygène passé (mesuré avant l'ozoniseur). 1.560 cc.
Durée de l'expérience. 1 h. 26 m.
Quantité d'ozone 117 cc.

Pesée du tube à P^2O^5	tare = tube +	8 gr. 1118
—	— —	8 gr. 11165
Augmentation de poids du tube.		0 gr. 00015

2) Nous avons ensuite fait passer à plusieurs reprises des mélanges d'hydrogène et d'oxygène. Nous savons, par des expériences précédentes, qu'il n'y a pas, dans ce cas, de combinaison, même en présence d'anhydride phosphorique ; mais ces essais nous ont au moins démontré que les gaz employés étaient parfaitement secs.

α) Volumes de gaz passés { Hydrogène. . 1.200 cc.
Oxygène . . 1.200 cc.

Durée de l'expérience : 2 heures

Pesée du tube à P^2O^5	tare = tube +	3 gr. 1955
—	— —	3 gr. 1955
		0 gr. 0000

β) Volumes de gaz passés { Hydrogène. . 500 cc.
Oxygène . . 500 cc.

Durée de l'expérience : 1 h. 15 m.

Pesée du tube à P_2O_5	tare = tube +	8 gr. 1939
—	—	8 gr. 19385
Augmentation de poids		0 gr. 00005

γ) Volumes de gaz passés { Hydrogène. . 2.730 cc.
Oxygène . . 2.600 cc.

Durée de l'expérience : 2 heures

Pesée du tube à P_2O_5	tare = tube +	11 gr. 7911
—	—	11 gr. 7910
Augmentation de poids du tube.	. .	0 gr. 0001

3) Enfin nous avons fait passer dans les mêmes conditions l'hydrogène et l'oxygène ozonisé (le volume de l'oxygène étant mesuré avant son passage dans l'ozoniseur).

α) Volumes de gaz { Hydrogène 950 cc.
Oxygène 1.965 cc.

Durée du passage : 2 h. 40 m.

Pesée du tube à P_2O_5	tare = tube +	3 gr. 1955
—	—	3 gr. 1937
Augmentation de poids du tube.	. .	0 gr. 0018
Quantité d'ozone passée :		175 cc.

β) Volumes de gaz passés { Hydrogène. . 550 cc.
Oxygène . . 550 cc.

Durée : 1 heure

Pesée du tube à P_2O_5	tare = tube +	8 gr. 19385
—	—	8 gr. 19345
Augmentation de poids du tube.	. .	0 gr. 00040
Quantité d'ozone passée :		22 cc. 3

γ) Volumes de gaz passés $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hydrogène.} \quad : \quad 1.303 \text{ cc.} \\ \text{Oxygène} \quad \quad : \quad 2.278 \text{ cc.} \end{array} \right.$

Durée de l'expérience: 1 h. 40 m.

Pesée du tube à P^2O^5 tare = tube + 11 gr. 7913

— — — 11 gr. 7914

Augmentation de poids . . . — 0 gr. 0001

Quantité d'ozone: 87 cc.

Comparons dans un même tableau ces différents résultats.

				Augmentation de poids
Oxyg. ozonisé seul 1.560 cc. conten. 117 cc. d O^3				0 gr. 000.15
Vitesse p. h.				
α) H + O	—	2.400 cc.	1.200 cc.	0 gr. 000.00
β) —		1.000	800	0 000.05
γ) —		5.330	2.665	0 000.10
O^3				
α) H + O ozonisé	2.915 cc.	1.093 cc.	175 cc.	0 0.00180
β) —	1.100	1.100	22 cc. 30	0 000.40
γ) —	3.581	2.148	87 cc. —	0 000.10

Pour cette dernière partie (H + O ozonisé), le tube à réaction ayant 300 cc. de capacité, le mélange restait dans ce tube, avant de passer sur P^2O^5 , environ :

pour α et β 16 à 17 minutes

— γ 8 à 9 —

Comme on le voit, la quantité d'eau formée est très faible, et de plus la dernière expérience laisse des dou-

tes sur les résultats obtenus. D'ailleurs il faudrait tenir compte de corrections due à l'action de l'ozone sur l'anhydride phosphorique.

Le frottement, éprouvé par le gaz dans son passage à travers l'anhydride phosphorique mélangé de coton de verre, peut encore accélérer la décomposition de l'ozone et favoriser ainsi l'oxydation de l'hydrogène.

Nous avons donc été conduits au deuxième procédé, qui nous permettait en outre d'opérer sur des mélanges humides.

B) Cette méthode consiste à mettre en présence d'un excès d'oxygène ozonisé, un volume déterminé d'hydrogène, le tout sec ou humide et, après l'action de la lumière pendant un temps variable, doser l'hydrogène restant.

Des petites ampoules de verre mince, effilées aux deux extrémités furent jaugées entre deux traits de repère établis sur les parties fines étirées. Pour cela, on les remplit de mercure jusqu'au trait supérieur, puis au moyen d'un robinet fixé à la partie inférieure on fait couler le mercure jusqu'au second trait de repère. Du poids de mercure écoulé, on en déduit le volume de l'ampoule. Celle-ci est ensuite lavée aux acides, extérieurement et intérieurement, à l'eau distillée, et séchée à 250° dans un courant d'air sec.

On place ensuite ces ampoules à côté d'un thermomètre et on recouvre le tout de limaille de fer, en ne laissant sortir du bain métallique, que les extrémités

effilées. On y fait passer un courant d'hydrogène pur et sec (1).

A la sortie de l'ampoule, le gaz passe dans un tube recourbé plongeant de 1 millimètre environ dans l'acide sulfurique concentré. Lorsque l'air a été complètement chassé, on arrête le courant gazeux, puis on scelle d'un dard très fin de chalumeau, chaque extrémité effilée, au trait de repère.

On note alors la température et la pression barométrique. Par le calcul, on en déduit le volume d'hydrogène, contenu dans chaque ampoule, à 0° sous 760 millimètres.

D'autre part, on prépare des matras de verre de 150 cc. à 200 cc., lavés également aux acides et à l'eau, et séchés (dans le cas seulement des mélanges gazeux secs). Dans chacun de ces matras, on introduit une ampoule d'hydrogène, et on étire le col, puis au moyen d'un tube fin, on fait arriver jusqu'au fond un courant d'oxygène ozonisé sec ou humide.

Après avoir fait passer pendant une heure au moins le courant d'oxygène ozonisé, on retire lentement le tube et sans arrêter le courant gazeux, on scelle le matras.

Par agitation, on brise l'ampoule intérieure et le mélange des gaz est exposé à la lumière ou conservé à l'obscurité.

1. Préparé par le zinc pur platiné et l'acide sulfurique pur étendu, lavé au permanganate acide, au permanganate alcalin chaud, et à un mélange de nitrate mercurique et argentique enfin séché sur SO^4H^3 puis P^2O^5 .

Dans le dernier cas, le mélange a été fait dans une cave à une demi-obscurité.

Après des temps variables d'exposition, on brise dans une éprouvette retournée sur le mercure, la pointe scellée du matras et on recueille la totalité des gaz. Lorsqu'il reste encore de l'ozone, et c'est toujours le cas, le mercure se recouvre immédiatement d'une pellicule d'oxyde ; un second passage, et un troisième s'il est nécessaire, d'une éprouvette dans une autre, détruit totalement l'ozone résiduel.

Le gaz total, traité au pyrogallate de potassium est ainsi débarassé de l'oxygène, puis le résidu (gaz humide) est additionné d'un volume mesuré d'oxygène pur (en excès sur le volume théorique exigé par l'hydrogène primitif).

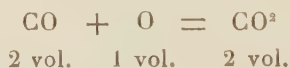
Après passage à l'eudiomètre, on note le volume restant, d'où on déduit la contraction. Celle-ci est due :

1° A la disparition de l'hydrogène et de son demi-volume d'oxygène ;

2° A la combustion d'une trace d'oxyde de carbone formée par l'action de l'oxygène sur le pyrogallate.

Il faut donc d'abord déterminer la quantité d'acide carbonique formé. Pour cela le gaz restant, après explosion eudiométrique, est traité par la potasse.

De la contraction totale, on retranche le demi-volume de CO^2 trouvé. En effet la formule :



donne une contraction égale à la moitié du volume de CO ou de CO^2 .

Enfin, de la contraction restante, on déduit le volume de l'hydrogène, à la pression et à la température de l'expérience, que l'on rapporte ensuite à 0° et sous 760 millimètres.

Pour la lecture des volumes gazeux, la cloche est graduée en $\frac{1}{10}$ de cc. et permet d'évaluer le $\frac{1}{4}$ du dixième de cc.

Cette cloche, maintenue par une pince en fer qui la prolonge, est introduite dans une grande éprouvette à pied, contenant du mercure recouvert d'eau en quantité suffisante pour immerger complètement la cloche. Celle-ci, au moyen de la pince métallique fixée à un support, est élevée ou abaissée jusqu'à ce que les ménisques du mercure à l'intérieur et à l'extérieur soient sur le même plan. A la pression barométrique lue, il faut ajouter la hauteur de la colonne d'eau réduite en hauteur de mercure, et retrancher la tension de la vapeur d'eau à la température de l'expérience.

La température est donnée par un thermomètre plongeant dans l'eau de l'éprouvette.

Comme vérification de cette méthode, nous avons fait l'expérience suivante : Une ampoule contenant un volume mesuré d'hydrogène a été introduit dans un matras et celui-ci rempli d'oxygène fut scellé. Après avoir brisé l'ampoule et effectué le mélange des deux gaz, on les a fait passer dans une éprouvette retournée sur le mercure, puis on a dosé l'hydrogène.

1° Calibrage de l'ampoule :

Poids du mercure.	$\overline{\text{gr.}} \quad 40,66$
Densité du mercure à 16°	13,557
Volume de l'ampoule	$\frac{40,66}{13,557} = 2 \text{ cc. } 999$

2° Volume de l'hydrogène :

Température.	16°
Pression atmosphérique.	771 $\frac{\text{m}}{\text{m}} 5$
$V_{760} = 2,999 \times \frac{771,5}{760 (1 + 16 \text{ z})} = 2 \text{ cc. } 876$	

Après le mélange de l'hydrogène et de l'oxygène, on recueille sur la cuve à mercure, et dose l'hydrogène.

1) Volume total recueilli 210 cc.

	$\overline{\text{cc.}}$
2) Après lavage au pyrogallate	6,55
3) Oxygène pur ajouté	4,12
4) Total	$\overline{10,67}$

Après explosion à l'eudiomètre :

5) Il reste.	5,45
6) Contraction totale.	$10 \text{ cc. } 67 - 5 \text{ cc. } 45 = 5,22$

Le résidu (5) est traité par la potasse :

7) Il reste.	3,78
8) D'où $\text{CO}^2 = \text{CO} =$	$5 \text{ cc. } 45 - 3 \text{ cc. } 78 = 1,67$
9) Contraction due à la combustion de CO = $\frac{1 \text{ cc. } 67}{2}$	$= 0,835$
10) Contraction restante	$5 \text{ cc. } 22 - 0 \text{ cc. } 835 = 4,385$
11) Hydrogène =	$\frac{2}{3} 4 \text{ cc. } 385 = 2,924$

Pression atmosphérique = 771 m/m

Hauteur de l'eau au-dessus du mercure : 135 m/m soit 9 m/m 9 en mercure.

Température du gaz = 10°5.

Tension de la vapeur d'eau à 10°5 f = 9 m/m 4.

Donc le volume de l'hydrogène à 0° sous 760 m/m est :

$$V_{760} = 2,924 \times \frac{771 + 9,9 - 9,4}{760 (1 + 10,5 \alpha)} = 2 \text{ cc. } 858$$

Le volume primitif de l'hydrogène introduit était de 2 cc. 876.

La différence est de 2 cc. 876 — 2 cc. 858 = 0 cc. 018 soit 0,62 % de l'hydrogène.

Nous verrons, dans les résultats obtenus suivants, que cette différence 0 cc., 018 est très faible à côté des quantités d'hydrogène disparues par combustion par l'ozone, quantités qui varient de 1 à 22,88 % par rapport à l'hydrogène.

Ces résultats sont comparables entre eux, du moins pour une même série d'expériences faites au même instant et dans les mêmes conditions. D'une série à l'autre, il peut y avoir des différences dans le titre de l'oxygène ozonisé, et des variations de température et de lumière influençant la vitesse de décomposition de l'ozone.

Nous indiquons, dans la première colonne, le nombre de jours d'exposition à la lumière ou de conservation à l'obscurité ; dans la deuxième, le volume de l'hydrogène introduit (calculé à 0° sous 760 m/m.) ; dans la troisième, le volume total des gaz recueillis sur le mercure (mesuré après destruction de l'ozone résiduel) ;

dans la quatrième, le volume de l'hydrogène restant (calculé à 0° sous 760 mm.); la cinquième colonne nous donne par différence, la quantité d'hydrogène disparue par combustion par l'ozone. Enfin les deux dernières colonnes contiennent le pourcentage de l'hydrogène disparu, rapporté d'abord à l'hydrogène primitif, puis à l'oxygène total.

Première série. — H + O ozonisé secs

	Durée d'exposition	H introduit O°-760 m/m	Volume total recueilli	H restant O°-760 m/m	H disparu	H disparu % par rapport à	
						H introduit	O total
à la lumière	5 jours	2 cc.946	242 cc.	2 cc. 838	0 cc. 108	3,66%	0,045%
	12 —	2 cc.914	240 cc.	2 cc. 797	0 cc. 117	4,01	0,050
	20 —	3 cc.105	225 cc.	2 cc. 945	0 cc. 160	5,15	0,072
	42 —	2 cc.797	226 cc.	2 cc. 490	0 cc. 307	10,97	0,137

	Durée de conservation	H introduit O°-760 m/m	Volume total recueilli	H restant O°-760 m/m	H disparu	H disparu % par rapport à	
						H introduit	O total
à l'obscurité	5 jours	2 cc.842	202 cc.	2 cc 811	0 cc. 031	1,09%	0,015%
	10 —	2 cc.840	232 cc.	2 cc. 773	0 cc. 067	2,35	0,029
	20 —	2 cc 672	240 cc.	2 cc. 585	0 cc. 087	3,25	0,036
	42 —	2 cc.589	222 cc.	2 cc. 444	0 cc. 145	5,60	0,066

Deuxième série. — H + O ozonisé secs

	Durée d'expo- sition	H introduit O°-760 ^{m/m}	Vo- lume total re- cueilli	H restant O°-760 ^{m/m}	H disparu	H disparu % par rapport à	
						H intro- duit	O total
à la lumière	27 jours	2 cc.904	216 cc.	2 cc.583	0 cc.321	11,05 %	0,150 %
	51 —	3 cc.343	221 cc	2 cc.578	0 cc.765	22,88	0,351

	Durée de conser- vation	H introduit O°-760 ^{m/m}	Vo- lume total re- cueilli	H restant O°-760 ^{m/m}	H disparu	H disparu % par rapport à	
						H intro- duit	O total
à l'obscu- rité	52 jours	3 cc.321	220 cc.	3 cc.190	0 cc.131	3,94 %	0,060 %
	121 —	3 cc.958	220 cc.	3 cc.565	0 cc.393	9,92	0,182

Troisième série. — H + O ozonisé humides

	Durée d'exposi- tion	H introduit O°-760 ^{m/m}	Vo- lume total re- cueilli	H restant O°-760 ^{m/m}	H disparu	H disparu % par rapport à	
						H intro- duit	O total
à la lumière	3 jours	2 cc.696	212 cc.	2 cc.591	0 cc.105	3,89 %	0,050 %
	7 —	2 cc.506	208 cc	2 cc.178	0 cc.328	13,08	0,159
	15 —	2 cc.765	258 cc.	2 cc.233	0 cc.512	18,51	0,200

	Durée de conser- vation	H introduit O ₂ -760 mm	Vo- lume total re- cueilli	H restant O ₂ -760 mm	H disparu	H disparu % par rapport à	
						H intro- duit	O total
à l'obscu- rité	3 jours	3 cc. 151	222 cc.	3 cc. 160	0	0	0
	7 —	3 cc. 542	212 cc.	3 cc. 386	0 cc. 156	4,40 %	0,074 %
	34 —	3 cc. 161	204 cc.	2 cc. 655	0 cc. 506	16,00 %	0,251

La considération de ces résultats nous montre donc :

- 1° Que l'hydrogène est lentement oxydé par l'ozone, même à l'état sec et à l'obscurité ;
- 2° Que la lumière favorise cette oxydation ;
- 3° Que la présence d'humidité accélère la vitesse du phénomène.

Nous avons essayé de déterminer, approximative-ment, la richesse en ozone de l'oxygène ozonisé employé non pas à la sortie de l'ozoniseur, mais dans le matras même, au début de son action sur l'hydrogène.

Pour cela, nous avons répété les mêmes expériences que précédemment, mais en substituant à l'ampoule d'hydrogène, une semblable, contenant quelques centimètres cubes d'une solution acidulée d'iodure de potassium.

Celle-ci est introduite dans le matras qu'on remplit d'oxygène ozonisé, puis qu'on scelle. L'ampoule d'iodure est brisée par agitation, et l'iode est mis immédiatement en liberté par l'ozone. Il ne reste plus qu'à ouvrir le matras et après addition d'empois d'amidon, à y doser l'iode par l'hyposulfite de sodium titré.

Plusieurs essais, ainsi conduits, nous ont donné

comme teneur en ozone de l'oxygène ozonisé introduit, environ 1,20 % en volume.

Ces données étant acquises, il nous a paru intéressant de comparer, dans une certaine mesure, d'une part la vitesse de décomposition de l'ozone lorsque l'oxygène ozonisé sec est seul en présence de la lumière, et d'autre part la vitesse d'oxydation de l'hydrogène lorsque ce dernier gaz se trouve en présence d'oxygène ozonisé, sous l'influence de la lumière.

Il est évident que ces deux termes ne seront pas absolument comparables, ne connaissant pas, d'une façon tout à fait exacte, le titre primitif de l'oxygène ozonisé, et ne pouvant réaliser pour ces deux expériences des conditions identiques. Les résultats que nous avons obtenus, nous indiquent seulement, que ces vitesses sont du même ordre de grandeur, les différences observées proviennent de nombreuses causes et en particulier de la variabilité de l'intensité lumineuse et de la température.

*Sur la décomposition de l'ozone à la lumière
et à l'obscurité.*

Pour déterminer la vitesse de décomposition de l'ozone dans certaines conditions, nous nous sommes adressés à la mesure de la variation de volume éprouvée par ce gaz en se détruisant.

Considérons un volume quelconque d'oxygène ozonisé, soit par exemple 100 cc. contenant 1 cc. d'ozone. Lorsque d'après la formule :



L'ozone sera complètement transformé en oxygène inactif, nous aurons une augmentation de volume de 0 cc. 5 ou de $1/2$ %, c'est-à-dire une augmentation de pression de $1/2$ % en supposant que ce phénomène se passe à volume constant et à température constante.

Si la pression initiale est de H, l'augmentation sera $\frac{H}{200}$.

Nous nous sommes servis, pour mesurer cette pression, d'un manomètre à acide sulfurique bouilli, de densité 1,84. L'augmentation de pression sera exprimée en centimètres d'acide sulfurique, par la formule suivante :

$$\frac{H}{200} \times \frac{13,596}{1,84} = 0,03694 H.$$

La pression initiale H était dans notre expérience de 75 c/m., 5 en mercure, nous aurons donc, pour une destruction de 1% d'ozone, une augmentation de pression mesurée par une hauteur de : $75 \text{ c/m. } 5 \times 0,03694 = 2 \text{ c/m. } 79$ d'acide sulfurique, ce qui revient à dire qu'une augmentation de pression de 1 c/m (d'acide sulfurique) équivaut à la destruction de 0,358 % d'ozone en volume.

Afin d'éliminer, dans la mesure des pressions, l'influence de la variation de température et de pression atmosphérique, nous avons employé le dispositif suivant (fig. 4.):

La masse d'oxygène ozonisé considérée, est enfermée dans un ozoniseur de Berthelot B, communiquant avec un manomètre à acide sulfurique formé d'un tube recourbé M, d'environ $\frac{2}{3}$ de millimètre de diamètre intérieur.

La branche libre de ce manomètre est terminée par un réservoir A fermé et de même volume que l'ozoniseur.

On comprend que l'appareil étant ainsi hermétiquement clos, la pression barométrique n'exerce aucune influence ; d'autre part la température étant la même

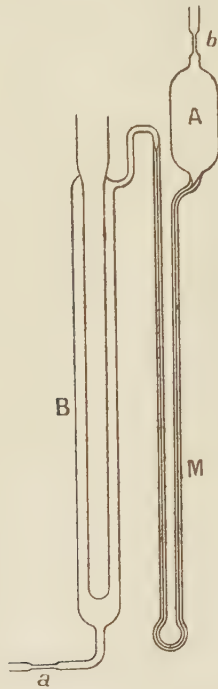


FIG. 4

dans l'ozoniseur et dans le réservoir A, son action n'est pas à considérer.

Au début, avant d'introduire l'acide sulfurique dans le manomètre, on laisse ouvert le tube inférieur de l'ozoniseur ainsi que le réservoir A.

L'appareil est lavé d'abord aux acides, à l'eau distillée et séché à 200° dans un courant d'air sec.

On fait alors arriver par le tube inférieur *a* de l'ozoniseur, un courant d'oxygène pur et sec, puis lorsque l'air a été complètement chassé, on arrête le courant gazeux, et au moyen d'un entonnoir à pointe fine et allongée, on fait pénétrer par *A* dans le tube demi-capillaire, une petite quantité d'acide sulfurique bouilli, en ayant soin de ne pas introduire de bulle d'air dans la colonne d'acide.

Lorsque le manomètre est rempli d'acide jusqu'à la moitié de sa hauteur, on retire l'entonnoir, et, par une pointe de chalumeau, on scelle les deux extrémités de l'appareil, préalablement étirées, c'est-à-dire la partie inférieure *a* de l'ozoniseur, par laquelle arrivait l'oxygène, et le tube supérieur *b* terminant le réservoir *A*.

Après avoir laissé s'établir l'équilibre de température, on note les positions respectives des niveaux de l'acide dans le tube manométrique.

On plonge ensuite l'appareil (ozoniseur seulement), dans l'eau acidulée servant d'électrode extérieure, l'autre étant constituée par l'acide étendu contenu dans le tube intérieur de l'ozoniseur, et on fait passer les effluves.

On constate d'abord une ascension rapide de l'acide sulfurique dans la branche du manomètre, correspondant à l'ozoniseur; après quelques instants, cette ascension se ralentit. Le courant est alors arrêté, et les deux parties de l'appareil étant à la même température, on lit la différence des hauteurs de la colonne acide dans le manomètre. En tenant compte de la différence primitive des hauteurs, on en déduit la diminution de pression éprouvée par la masse d'oxygène en s'ozoni-

sant et par suite la teneur en ozone de cet oxygène.

L'appareil est alors exposé à la lumière, tandis qu'un autre, semblable et fait dans les mêmes conditions, est conservé à l'obscurité. Cette expérience a été faite au début de l'hiver, la température extérieure était sensiblement la même pour le gaz mis à la lumière et pour celui qui a été conservé à l'obscurité.

Les lectures sont faites d'abord chaque jour, puis à des intervalles de temps de plus en plus éloignés. Il a fallu dans ces conditions plus de six mois, pour que, dans l'appareil exposé à la lumière, les niveaux de l'acide, dans le manomètre, fussent revenus à leurs positions initiales, indiquant la destruction totale de l'ozone sous l'influence lumineuse ; tandis que l'appareil mis à l'obscurité, n'accusait après six mois qu'une destruction de $\frac{1}{4}$ environ de l'ozone.

Dans le tableau suivant nous donnons les résultats de quelques mesures : la deuxième colonne contient les différences de hauteurs dans le manomètre corrigées de la différence existant déjà avant le passage des effluves.

Cette valeur, que nous appellerons *dépression*, est exprimée en centimètres d'acide sulfurique ; la troisième colonne indique la proportion %, en volume de l'ozone existant encore.

Lumière			Obscurité		
temps	dépression	ozone %	temps	dépression	ozone %
1	2	3	1	2	3
»	14 cm. 15	5,06	»	16 cm. 85	6,03
1 jour	12 cm. 85	4,60	1 jour	16 cm. 55	5,92
2 —	12 cm. 55	4,50	2 —	16 cm. 40	5,87
4 —	12 cm. 05	4,31	4 —	16 cm. 20	5,80
6 —	11 cm. 65	4,17	6 —	15 cm. 95	5,71
12 —	10 cm. 10	3,61	12 —	15 cm. 30	5,47
18 —	6 cm. 50	2,32	18 —	14 cm. 85	5,31
25 —	5 cm. 85	2,09	25 —	14 cm. 50	5,19
40 —	4 cm. 50	1,61	40 —	14 cm.	5,01
62 —	3 cm. 15	1,12	62 —	13 cm. 45	4,81
89 —	1 cm. 75	0,62	89 —	12 cm. 95	4,63
127 —	0 cm. 40	0,14	127 —	12 cm. 65	4,53
167 —	0 cm. 05	0,018	167 —	12 cm. 35	4,42
240 —	0 cm. 00	0,00	»	»	»

Si nous considérons la dernière période comprise entre le 62^e et le 167^e jour d'insolation, nous voyons que la perte en ozone est de $1,12 - 0,018 = 1,102$ %, soit par jour de 0,010 %.

Nous choisissons cette période, parce qu'après le 62^e jour, nous constatons que le titre en ozone de l'oxygène est 1,12 %, à peu près comparable au titre de l'oxygène ozonisé employé dans les expériences précédentes sur l'action de l'ozone sur l'hydrogène sec.

Dans ces expériences, nous avons trouvé, comme perte d'hydrogène par jour de 0,003 à 0,0088 %. La différence peut provenir d'une variation d'intensité lumineuse, ou d'une variation de température, et peut-être d'une influence de l'acide sulfurique du manomètre sur la décomposition de l'ozone. Nous ne pensons pas qu'il y ait lieu

de se préoccuper ici d'une dissolution ou d'une action chimique quelconque de l'ozone sur l'acide, car nous avons observé après le 240^e jour, que les niveaux revenus au point initial, y sont restés stationnaires.

A l'obscurité, la vitesse de décomposition de l'ozone est beaucoup plus lente ; pour l'hydrogène disparu nous avons trouvé de 0,001 à 0,003 par jour, soit le tiers de la disparition à la lumière.

En résumé, *il résulte de ces expériences sur l'action de l'ozone sur l'oxyde de carbone ou sur l'hydrogène :*

1^o *Que ces deux gaz sont directement transformés en acide carbonique ou en eau par l'ozone ;*

2^o *Que la lumière active cette oxydation en activant la décomposition de l'ozone, mais qu'elle n'est pas absolument nécessaire, l'ozone se décomposant spontanément à l'obscurité ;*

3^o *Que l'humidité favorise la réaction.*

La présence de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone a été signalée à l'état de traces dans l'atmosphère. Ce sont des produits d'exhalation continue des volcans.

Bunsen, dans les fumerolles d'Islande a trouvé 25 % d'hydrogène. A Santorin, les gaz recueillis par Fouqué en contenaient 16,12 % et plus récemment dans les gaz dégagés par la Montagne Pelée, M. Moissan a trouvé 22,3 % d'hydrogène. M. A. Gautier a démontré (1) que les roches (granit, porphyre, ophite etc.) chauffées au rouge, dégagaient, outre une quantité variable d'eau, un

1. A. Gautier. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXIX, p. 191, 1903.

volume considérable de gaz (6 à 18 fois le volume de la substance rocheuse employée). Ces gaz contenaient de 30 à 80 % d'hydrogène.

On conçoit dès lors facilement la quantité énorme de gaz, et en particulier d'hydrogène, qui peut se dégager, lorsque, par suite d'un effondrement ou d'un tassement, une masse rocheuse vient à être portée au rouge au contact des matières incandescentes formant le noyau terrestre. Un kilomètre cube de granit fournit, dans ces conditions, 7 milliards de mètres cubes de gaz contenant 5.293 millions de mètres cubes d'hydrogène (à 15°).

Il en est de même de l'oxyde de carbone : les gaz de la Montagne Pelée en contenaient 4,60 % (Moissan) et ceux dégagés au rouge par les roches, de 4,20 à 5,40 % (A. Gautier) ; soit pour un kilomètre cube de granit réchauffé par les laves, environ 350 millions de mètres cubes d'oxyde de carbone (à 15°).

Enfin les combustions incomplètes des foyers de nos grandes villes apportent leur part à ce dégagement incessant d'oxyde de carbone.

Or ces deux gaz ne se retrouvent actuellement dans l'atmosphère qu'à l'état de traces.

M. A. Gautier (1) a trouvé dans l'air des hautes régions moins de $\frac{2}{10.000}$ d'hydrogène et dans l'air de Paris (c'est-à-dire, dans les conditions les plus défavorables) moins de $\frac{1}{100.000}$ d'oxyde de carbone.

1. A. GAUTIER. *Ann. Chim. Phys.* (7), t. XXII, p. 5, 1901.

M. Paulsen a démontré, par l'observation des raies de l'aurore boréale, qu'à une altitude de 30 à 40.000 mètres, l'atmosphère ne contient pas trace d'hydrogène.

Il faut donc admettre que ces deux gaz subissent dans les régions élevées une oxydation par l'ozone. La présence de ce dernier a été reconnue dans l'atmosphère, où il y est perpétuellement produit par l'action des fortes tensions électriques et dans les hautes régions, par la lumière ultra-violette.

CHAPITRE III

Action de la lumière sur l'anhydride sulfureux seul ou en présence d'hydrogène ou d'oxyde de carbone

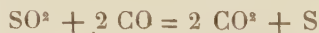
Nous savons que les solutions aqueuses d'acide sulfureux se décomposent sous l'influence de la lumière, et donnent en même temps qu'un dépôt de soufre, de l'acide sulfurique



une température de 180° produit le même effet.

L'anhydride sulfureux est considéré, dans ces conditions, comme stable sauf à très haute température et en particulier dans le tube chaud et froid de Deville.

Il est décomposé au rouge par l'hydrogène et par l'oxyde de carbone.



Mais sous l'action seule de la lumière, d'après M. Berthelot, l'anhydride sulfureux et l'hydrogène ne donnent aucune réaction (1), même en présence d'humidité.

1. M. BERTHELOT. Ann. Chim. Phys. (7), t. XV, p. 350.

Dans les expériences que nous avons faites sur ce sujet, nous verrons que l'anhydride sulfureux sec est décomposé sous l'influence de la lumière en soufre et anhydride sulfurique, cette réaction étant parfaitement décelable après un mois d'exposition à la lumière.

Notre étude a d'abord porté sur les mélanges d'hydrogène et d'anhydride sulfureux secs ou humides. Nous déterminions la vitesse de la réaction en mesurant les variations de pressions éprouvées par le mélange gazeux à la lumière ou à l'obscurité.

Un tube, recourbé sur lui-même en forme de manomètre, porte à une extrémité un tube plus large, fermé et d'une capacité de 20 à 30 cc. environ. A 5 ou 6 centimètres de l'autre extrémité, est soufflée une petite boule de 10 cc. environ.

Après avoir lavé à chaud l'appareil, aux acides, à l'eau distillée et séché à 200° dans un courant d'air sec (1), on introduit dans la petite boule une quantité de mercure, telle qu'elle remplit le manomètre jusqu'à un trait de repère, le niveau étant le même dans les deux branches.

L'appareil étant alors placé horizontalement, on le relie par un tube à trois branches, à une cloche à robinet placée sur la cuve à mercure, et contenant le mélange d'anhydride sulfureux et d'hydrogène, tandis que la branche libre du tube en T communique avec une trompe à mercure.

1. Pour ces opérations, on laisse ouvert le tube large à sa partie supérieure. On ne le ferme à la lampe, que lorsque l'appareil a été lavé et séché.

On fait plusieurs fois le vide dans l'appareil en laissant rentrer chaque fois le mélange $\text{SO}^2 + \text{H}^2$, puis après un dernier remplissage, on fait écouler le mercure dans le manomètre en inclinant l'appareil, qu'on détache ensuite à hauteur de la petite boule.

L'anhydride sulfureux est préparé par l'action à chaud du mercure sur l'acide sulfurique, il est lavé à l'eau et séché sur SO^2H^2 et CaCl^2 .

L'hydrogène, préparé par le zinc pur platiné et l'acide sulfurique pur, est lavé au permanganate acide, au permanganate alcalin et chaud, au sulfate de cuivre et au nitrate d'argent; il est ensuite séché sur SO^2H^2 puis sur P^2O^5 .

Nous avons ainsi préparé 2 tubes remplis du mélange gazeux sec et 2 tubes remplis du mélange humide. Un appareil de chaque sorte fut exposé à la lumière et un autre à l'obscurité.

Pour la mesure des pressions, nous avons suivi la méthode décrite précédemment. Nous ne donnerons dans les résultats suivants que la pression du gaz calculée à 0° .

1. a) $\text{SO}^2 + \text{H}^2$ secs et à la lumière.

Pression au début (calculée pour $T = 0^\circ$)	.	683	mm	8
Après 2 mois 1/2	.	652		3
— 4 —	.	639		9
— 9 —	.	619		9

La diminution de pression 63 mm. 9 est donc de 9,3 %.
On remarque à l'intérieur du tube contenant le mélange

gazeux, des petits points blancs jaunâtres, uniformément répartis sur toute la surface intérieure.

Après avoir retiré le gaz à la trompe à mercure; on coupe le tube large suivant une génératrice. Ces points blancs, examinés au microscope, sont cristallisés (octaèdres). On lave à l'eau les fragments du tube et on sépare par centrifugation les granulations jaunâtres. Ce résidu, chauffé sur une lame de platine, brûle en répandant une odeur sulfureuse.

Si on en dépose une petite quantité sur la paroi intérieure d'un tube à essai, dans lequel on a mis d'avance quelques gouttes d'acide sulfurique fumant, et qu'on chauffe, de façon à faire distiller l'acide sur ces points, ils donnent une coloration bleue de sesquioxyde de soufre S^2O^3 .

Ces granulations sont donc formées de soufre cristallisé.

La solution aqueuse qui a servi à laver l'intérieur du tube est acide, elle donne par le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryum.

D'autre part, elle ne décolore ni le sulfate d'indigo, ni le permanganate à froid ou à chaud, ni l'eau iodée; elle ne réduit pas le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent, le chlorure d'or, il n'y a donc pas d'acide hydro-sulfureux.

A la trompe à mercure, nous avons retiré 16 cc. 75 de gaz dont la composition était la suivante :

$SO^2 = 33,67 \%$	ou 5 cc. 64
$H^2 = 66,33 \text{ —}$	11 cc. 11
$\frac{100,00 \text{ —}}$	$\frac{16 \text{ cc. } 75}{}$

Il n'y a pas d'hydrogène sulfuré (compatible avec l'anhydride sulfureux sec).

Or au début la composition du mélange était de :

$$\begin{array}{r} \text{SO}^2 = 40,32 \% \\ \text{H}^2 = 59,68 \text{ —} \\ \hline 100,00 \text{ —} \end{array}$$

Ce qui nous permet de calculer qu'elle était au début la quantité de SO^2 introduite.

$$\text{Elle était de } 11 \text{ cc. } 11 \times \frac{40,32}{59,68} = 7 \text{ cc. } 50$$

Il a donc disparu : $7 \text{ cc. } 50 - 5 \text{ cc. } 64 = 1 \text{ cc. } 86$ de SO^2 .

Le rapport du volume disparu au volume total primitif est :

$$\frac{1,86}{16,75 + 1,86} = \frac{1}{10} \text{ ou } 10 \%$$

Par la mesure des pressions, nous avons trouvé $9,3\%$.

b) $\text{SO}^2 + \text{H}^2$ secs à l'obscurité.

Pression au début (calculée pour $T = 0^\circ$) . 706 m/m 5

Après 2 mois $1/2$ 706 1

— 4 — 705 6

— 9 — 702 9

Diminution de pression 3 m/m 6 ou $0,51\%$.

On ne remarque dans ce tube aucune granulation jaunâtre. L'eau introduite dans l'appareil après extraction des gaz, ne contracte aucune réaction acide.

2. a) $SO^2 + H^2$ humides à la lumière.

Pression au début (calculée pour $T = 0^\circ$) .	691 m/m	3
Après 2 mois 1/2	667	7
— 4 —	658	4
— 9 —	643	9

Diminution de pression 47 m/m 4 ou 6,86 %.

Nous avons aussi trouvé, sous l'action de la lumière, un dépôt de soufre et formation d'acide sulfurique. Il est curieux de remarquer que la contraction dans le cas du mélange humide, est plus faible que dans le cas du mélange sec, et encore il faudrait déduire de cette contraction, celle provenant d'une absorption partielle de l'humidité par l'acide sulfurique formé.

b) $SO^2 + H^2$ humides à l'obscurité.

Pression au début (calculée pour $T = 0^\circ$) .	649 m/m	9
Après 2 mois 1/2	649	4
— 4 —	648	2
— 9 —	646	7

Diminution de pression 3 m/m 2 ou 0,49 %.

On ne constate ni dépôt de soufre, ni formation d'acide sulfurique.

A la suite de ces résultats nous devons faire la remarque suivante : dans les appareils mis à la lumière, la surface du mercure dans le tube manométrique présentait après neuf mois, un léger ternissement, alors que dans les appareils mis à l'obscurité, cette surface était restée parfaitement brillante.

Craignant une action quelconque du mercure sur

l'anhydride sulfureux, nous avons recommencé ces essais dans d'autres conditions.

Les mélanges gazeux étudiés :

- 1° SO^2 sec
- 2° $\text{SO}^2 + \text{H}^2$ secs
- 3° $\text{SO}^2 + \text{CO}$ secs

ont été exposés à la lumière ou à l'obscurité en tubes scellés.

Ces tubes (ou ampoules de 100 cc.) sont d'abord lavés aux acides, à l'eau et séchés. Une des extrémités est ensuite fermée, puis l'autre, étirée, est reliée à un tube à trois branches dont l'une communique avec une cloche à robinet retournée sur le mercure et contenant les mélanges gazeux et l'autre avec une trompe à vide.

Le remplissage de l'ampoule s'effectue, comme nous l'avons dit précédemment, en faisant plusieurs fois le vide et laissant chaque fois rentrer les gaz. Après la dernière rentrée du gaz, on maintient à l'intérieur de la cloche une pression égale à la pression atmosphérique et on scelle la partie étirée en notant la pression barométrique et la température. L'ampoule, pendant cette opération, est placée dans un récipient rempli d'eau.

1. — *Anhydride sulfureux sec.*

Après quatre mois d'exposition à la lumière, les ampoules d'anhydride sulfureux sec contiennent des points microscopiques, blancs, légèrement jaunâtres, que nous avons reconnu être du soufre (odeur sulfureuse lors-

qu'ils sont chauffés, formation de sesquioxyde de soufre bleu au contact d'acide fumant).

Après avoir retiré le gaz à la trompe, on lave l'intérieur du tube à l'eau. On obtient ainsi une solution acide qui précipite par le chlorure de baryum.

Il s'est donc formé du soufre et de l'acide sulfurique.

Une de ces ampoules, mise à la lumière, a été après quatre mois, ouverte en brisant sous le mercure la pointe effilée. On constate une contraction que nous avons déterminée de la façon suivante :

Au début, la pression du gaz était de 763 mm. 5 et la température 19°. Après quatre mois, l'ampoule ayant été ouverte sous le mercure, celui-ci a monté dans le tube à une hauteur égale à 29 millimètres, la pression barométrique étant de 762 mm. 7 et la température 18°.

La pression du gaz est donc de $762 \text{ m/m} 7 - 29 \text{ m/m} 0 = 733 \text{ m/m} 7$.

Ramenée à la température primitive 19° elle serait de $736 \text{ m/m} 4$; la contraction est donc de $763,5 - 736,4 = 27 \text{ m/m} 1$ ou 3,55 %.

Le volume de l'ampoule est de 103 cc., il aurait donc disparu :

$103 \text{ cc.} \times 0,0355 = 3 \text{ cc. } 65$ d'anhydride sulfureux

ou $3 \text{ cc. } 41$ à 0° sous 760 m/m

soit en poids : $\text{SO}_2 = 0 \text{ gr. } 0097$.

D'autre part, après avoir retiré le gaz à la trompe à mercure, on lave l'intérieur du tube par un peu d'eau (réaction fortement acide) et on sépare par centrifugation les petites granulations de soufre. Dans la liqueur claire, on ajoute un petit excès de chlorure de baryum et évapore à sec au bain-marie. Après reprise du résidu

par un peu d'eau et deux gouttes d'acide chlorhydrique, on filtre, lave et sèche le précipité.

Il pèse après calcination : 0 gr. 0160.

Ce qui donne en SO_2 : 0 gr. 0055.

Or, d'après la formule : $3 \text{SO}^2 = 2 \text{SO}^3 + \text{S}$, la quantité 0 gr. 0097 d'anhydride sulfureux disparu aurait donné

$$\text{SO}^3 = 0 \text{ gr. } 0080$$

Les tubes témoins d'anhydride sulfureux sec, placés à l'obscurité, n'ont donné après quatre mois aucune trace de dépôt de soufre ni d'acide sulfurique.

2. Anhydride sulfureux et hydrogène secs

Les gaz préparés et séchés séparément, sont mélangés dans une grande cloche à robinet sur la cuve à mercure, en volumes à peu près égaux.

$$\begin{array}{r} \text{SO}^2 = 47,43 \% \\ \text{H}^2 \quad 52,57 \% \\ \hline 100,00 \end{array}$$

De là, le mélange est introduit dans les ampoules de verre, suivant la technique décrite précédemment.

Après quatre mois d'exposition à la lumière, on remarque encore les mêmes granulations jaunes de soufre que dans les cas précédents (réaction de S^2O^3).

L'eau de lavage du tube traitée par le chlorure de baryum a donné :

$$\begin{array}{l} \text{SO}^2\text{Ba} = 0 \text{ gr. } 0152 \\ \text{d'où } \text{SO}^2 = 0 \text{ gr. } 0052 \end{array}$$

L'analyse des gaz retirés à la trompe a fourni les chiffres suivants :

$$\begin{array}{r} \text{SO}_2 = 45,73 \% \\ \text{H}_2 = 54,27 \% \\ \hline 100,00 \end{array}$$

Le volume de gaz introduit était de 106 cc. à 19° sous 756 millimètres, soit 98 cc. 40 à 0° sous 760 millimètres.

Après quatre mois nous avons retiré (abstraction faite d'une petite quantité d'air introduite dans la manipulation de la trompe à mercure) :

$$\begin{array}{l} 102 \text{ cc. } 7 \text{ à } 18^\circ \text{ sous } 755 \text{ }^{\text{m/m}} \\ \text{ou } 95 \text{ cc. } 5 \text{ à } 0^\circ \text{ sous } 760 \text{ }^{\text{m/m}} \end{array}$$

En comparant les volumes respectifs de chaque gaz, au début et après quatre mois, c'est-à-dire :

$$\begin{array}{l} \text{Au début} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 = 98 \text{ cc. } 40 \times \frac{47,43}{100} = 46 \text{ cc. } 67 \\ \text{H}_2 = 98 \text{ cc. } 40 \times \frac{52,57}{100} = 51 \text{ cc. } 73 \end{array} \right. \\ \\ \text{Après 4 mois} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 = 95 \text{ cc. } 50 \times \frac{45,73}{100} = 43 \text{ cc. } 43 \\ \text{H}_2 = 95 \text{ cc. } 50 \times \frac{54,27}{100} = 51 \text{ cc. } 83 \end{array} \right. \end{array}$$

Nous voyons que l'hydrogène n'a pas varié, mais qu'il a disparu : exactement 3 cc. d'anhydride sulfu-

reux, soit 6,43 % de SO^2 primitif, correspondant, d'après la formule $3 \text{SO}^2 = 2 \text{SO}^3 + \text{S}$.

à 0,0071 de SO^3 .

L'hydrogène se retrouve en totalité ; d'ailleurs, nous avons recherché sans résultat, la présence, dans d'autres ampoules, d'acide hydrosulfureux. La solution acide ne décolore pas le sulfate d'indigo, elle ne réduit ni à chaud ni à froid, le chlorure d'or, de platine, le nitrate d'argent, le sulfate de cuivre.

De même que précédemment, les ampoules conservées à l'obscurité n'ont donné ni soufre ni acide sulfurique.

3. — *Anhydride sulfureux et oxyde de carbone (1) secs*

Le mélange des gaz, à volumes à peu près égaux, est effectué dans la cloche à robinet et de là, introduit dans les ampoules.

Après quatre mois à la lumière, même dépôt de soufre à l'intérieur des ampoules.

Dans le gaz retiré à la trompe, nous avons recherché l'acide carbonique. Pour cela, le mélange gazeux est traité par le bioxyde de plomb imprégné d'acide phosphorique sirupeux. Après un contact assez long du réac-

1. L'oxyde de carbone est préparé par l'acide oxalique et l'acide sulfurique. Il est lavé soigneusement par la potasse et l'eau de baryte, sans passage par la dissolution dans $\text{Cu}^2 \text{Cl}^2$ acide.

tif, le gaz restant ne trouble pas l'eau de baryte ; il n'y a donc pas d'acide carbonique.

L'eau de lavage d'une ampoule (118 cc.), traitée par le chlorure de baryum a donné :

$$\text{SO}^4\text{Ba} = 0 \text{ gr. } 0189$$

$$\text{d'où } \text{SO}^3 = 0 \text{ gr. } 0065$$

A l'obscurité nous n'avons trouvé, ni soufre, ni acide sulfurique, ni acide carbonique.

De ces expériences il résulte donc :

1° Que l'anhydride sulfureux sec se décompose à la température ordinaire, sous l'influence de la lumière, en soufre et anhydride sulfurique ;

2° Qu'à l'obscurité il n'y a aucune décomposition ;

3° Que l'hydrogène ou l'oxyde de carbone n'ont pas d'influence sur cette réaction, il ne se forme ni acide hydrosulfureux ni acide carbonique ;

4° Qu'une trace d'humidité ne paraît pas favoriser cette décomposition (expériences en présence du mercure du manomètre).

Remarque. — La formation simultanée de soufre et d'anhydride sulfurique aurait dû nous donner du sesquioxyde de soufre.

Nous n'avons pas observé de coloration bleue dans les ampoules même après quatre mois. Après un temps plus long, nous avons remarqué que l'anhydride sulfurique se colorait en brun. On sait que le sesquioxyde de soufre, en présence d'un excès d'acide fumant, peut dissoudre du soufre et donne alors un liquide brun.

CHAPITRE IV

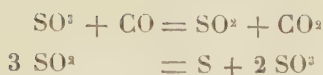
Action de l'anhydride sulfurique sur l'oxyde de carbone. Influence de la lumière sur la réaction.

Nous avons vu, dans les expériences précédentes, que l'anhydride sulfureux sec, sous l'influence de la lumière, se décompose en soufre et anhydride sulfurique, et qu'en présence d'oxyde de carbone, nous n'avons, après quatre mois, pu déceler d'acide carbonique.

Nous n'avions, dans ces conditions, qu'une très faible quantité d'anhydride sulfurique. Si, au contraire nous plaçons, comme dans les essais suivants, dans des tubes ou des matras scellés, l'oxyde de carbone en présence d'une plus grande masse d'anhydride sulfurique, nous verrons. *qu'à la lumière, comme à l'obscurité,* l'oxyde de carbone est transformé en acide carbonique.



l'anhydride sulfureux se décomposant, *à la lumière seulement*, en soufre et anhydride sulfurique, de telle sorte que la réaction finale se traduit par une association des deux équations suivantes :



et si le temps d'insolation est assez long, par :



Dans une première expérience, nous avons introduit dans un tube, d'abord de l'anhydride sulfurique pur (obtenu par distillation du sulfate ferrique pur) puis de l'oxyde de carbone pur et sec, lavé à la potasse et à l'eau de baryte et reconnu exempt de toute trace d'anhydride carbonique.

Le tube scellé, a été exposé pendant trois ans à la lumière. Après ce temps, on a remarqué dans l'intérieur du tube, la présence de cristaux blancs jaunâtres, qu'on a reconnu ultérieurement être du soufre (octaèdres, point de fusion 110-115° avec odeur d'anhydride sulfureux).

On a extrait à la trompe 77 cc. de gaz, qui, traités par la potasse, ont laissé un résidu de 41 cc. 35. Ce résidu est entièrement absorbable par le chlorure cuivreux acide :

Gaz absorbables par KOH	= 35 cc. 65	ou	46,30 %
CO	= 41 cc. 35	ou	53,70 %
	77 cc. 00		100,00

Dans la solution potassique nous avons dosé l'acide sulfureux par une liqueur titrée d'iode :

Il a fallu 46 cc. 6 de liqueur d'iode à 0 gr. 575 d'I par litre
ce qui donne en SO_2 — 0 gr. 0067

ou 2 cc. 47 (à la température 16° du gaz)

donc la composition du gaz retiré était :

$$\begin{array}{rcl} \text{SO}_2 & = & 3,20 \% \\ \text{CO}_2 & = & 43,10 \text{ —} \\ \text{CO} & = & 53,70 \text{ —} \\ \hline & & 100,00 \end{array}$$

L'anhydride sulfureux formé dans ces conditions, en volume égal à celui de l'acide carbonique, d'après la formule :



a donc été presque totalement décomposé par la lumière après trois ans.

Les deux essais suivants ont été faits comparativement à la lumière et à l'obscurité.

Dans des matras secs de 200 cc. environ, on introduit de l'anhydride sulfurique obtenu par distillation de l'acide fumant, puis on les remplit ensuite d'oxyde de carbone pur et sec et reconnu bien exempt d'acide carbonique. Les matras sont ensuite scellés.

Après trente-cinq jours d'exposition à la lumière, on extrait d'un matras les gaz à la trompe, et on y dose l'anhydride sulfureux, l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone.

Pour le dosage de l'anhydride sulfureux, nous avons employé le procédé suivant :

Dosage de l'anhydride sulfureux.

L'acide sulfureux est totalement oxydé par l'acide iodique en solution aqueuse et à froid, avec formation d'iode si ce réactif est en excès (Gay-Lussac).



Dans les mêmes conditions, l'acide iodique n'a aucune action sur l'oxyde de carbone ainsi que le démontrent les deux essais suivants :

On prépare d'abord la solution iodique ainsi : A une solution d'iodate de potassium pur à 5 % on ajoute le quart de son volume d'acide sulfurique approximativement normal ; on obtient ainsi une solution contenant 0 gr. 033 d'acide iodique par centimètre cube, correspondant à 0 gr. 0298 d'acide sulfureux par centimètre cube ou environ 10 cc. 4 de SO^2 .

1. — *L'acide iodique en solution et à froid est sans action sur l'oxyde de carbone.* — Nous avons pris 15 cc. 60 de CO pur humide, mesuré à 17° sous 769 mm. 5, c'est-à-dire 14 cc. 54 de ce gaz sec à 0° sous 760 mm.

On ajoute 0 cc. 5 de solution iodique.

Après un jour de contact, il reste 15 cc. 80 humide à 18° sous 762 mm. 3, c'est-à-dire 14 cc. 52 sec à 0° sous 760 mm.

Dans le gaz restant, l'eau de baryte ne donne aucun trouble, il n'y a donc pas d'acide carbonique, et le gaz est ensuite totalement dissous dans le chlorure cuivreux acide.

L'acide iodique n'a donc aucune action à froid sur l'oxyde de carbone.

2) *L'acide iodique à froid oxyde totalement l'acide sulfureux.* — Nous avons fait le mélange de gaz humides suivants :

$$\begin{array}{rcl} \text{CO} & = & 12 \text{ cc. } 40 \\ \text{CO}^2 & = & 6 \quad 55 \\ \text{SO}^2 & = & 3 \quad 25 \\ \hline & & 22 \text{ cc. } 20 \end{array}$$

On y ajoute 0 cc. 5 de la solution iodique, il se fait d'abord un précipité brun rougeâtre qui disparaît presque immédiatement, en laissant à la surface du mercure une pellicule noire.

Après avoir enlevé le réactif, il reste : 18 cc. 95.

Donc il a disparu : 22 cc. 20 — 18 cc. 95 = 3 cc. 25 volume primitif du gaz sulfureux.

Ce procédé de dosage du gaz sulfureux en présence d'autres gaz sur lesquels l'acide iodique est sans action à froid, est plus rapide, et nous a donné de meilleurs résultats que l'emploi du bioxyde de plomb.

Étude des gaz recueillis dans les matras à $\text{SO}^2 + \text{CO}$.
— *A la lumière.* — Dans ce gaz nous avons d'abord dosé l'anhydride sulfureux par l'acide iodique, puis l'acide carbonique par la potasse et le résidu, additionné d'un excès d'oxygène, est passé dans l'eudiomètre ; l'acide carbonique formé nous donne le volume de l'oxyde de carbone.

Volume total de gaz 202 cc. 6.

$$\text{SO}_2 = 10,43 \text{ }^{\circ}\text{ }_0$$

$$\text{CO}_2 = 14,74 \text{ }^{\circ}\text{ }_0$$

$$\text{CO} = 74,83$$

$$100,00$$

D'après l'équation :



le volume du gaz sulfureux doit être égal à celui du gaz carbonique. La différence représente donc la partie de l'anhydride sulfureux décomposé en soufre et anhydride sulfurique soit 4,31 % du gaz total ou 29,24 % de l'anhydride sulfureux formé d'après l'équation (1).

Nous avons trouvé en effet, en lavant avec précaution l'intérieur du matras par l'eau, un résidu insoluble présentant tous les caractères du soufre. Nous devons faire remarquer qu'en présence d'anhydride sulfurique en excès, nous n'avons pas observé dans le matras même la coloration bleue du sesquioxyde de soufre ; nous avons seulement constaté que l'anhydride prenait une coloration brune.

Dans la solution aqueuse, le dosage de l'acide sulfurique nous a donné :

$$\text{SO}_2 = 0 \text{ gr. } 888$$

Nous avons de plus recherché dans le gaz, l'oxsulfure de carbone. Pour cela, après lavage à la potasse étendue, nous avons ajouté un excès d'oxygène pur et passé dans l'eudiomètre. Après explosion, nous n'avons pas trouvé

de gaz sulfureux, il n'y avait donc pas d'oxysulfure de carbone.

Après trente-huit jours à *l'obscurité*, l'analyse du contenu d'un autre matras a donné :

Volume de gaz recueilli 220 cc. 6.

$$\text{SO}^2 = 17,40 \%$$

$$\text{CO}^2 = 17,80 \text{ —}$$

$$\text{CO} = 64,80 \text{ —}$$

$$\hline 100,00$$

Le volume de l'anhydride sulfureux est presque égal à celui de l'acide carbonique.

Le contenu du matras, repris par l'eau, n'a donné aucune trace de soufre.

Par le dosage de l'acide sulfurique dans la liqueur aqueuse, nous avons trouvé :

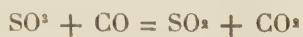
$$\text{SO}^3 = 0 \text{ gr. } 968$$

Il ne s'est pas formé d'oxsulfure de carbone.

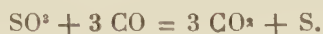
En résumé, l'oxyde de carbone est transformé en acide carbonique, à la température ordinaire, par l'anhydride sulfurique qui est réduit à l'état d'anhydride sulfureux. Cette réaction a lieu aussi bien à *l'obscurité* qu'à la lumière, mais dans ce dernier cas, elle est suivie de la décomposition de l'anhydride sulfureux en soufre et anhydride sulfurique.

Cette seconde réaction peut devenir presque totale, ainsi que le démontrent les résultats de l'analyse du gaz du matras exposé pendant trois ans à la lumière. La quantité de gaz sulfureux trouvée 3,20 % comparée

à celle de l'acide carbonique 43,10 % nous fait voir que les 92,57 % de l'anhydride sulfureux formé par la réaction :



ont été décomposé en soufre et anhydride sulfurique de telle sorte que la réaction finale peut se traduire, ainsi.



CHAPITRE V

Action de la lumière sur le phosphore blanc en présence d'hydrogène

Directement le phosphore ne se combine pas à l'hydrogène. Soumis à l'action de la lumière, il se transforme lentement en phosphore rouge.

Schrøetter a démontré que le phosphore blanc parfaitement sec, et en présence d'un gaz inerte, se colore en rouge lorsqu'on l'expose à la lumière, la réaction étant d'autant plus rapide que la lumière est plus intense.

Nous avons recherché si au contact de l'hydrogène, il pourrait se faire, après une longue exposition à la lumière solaire, des phosphures d'hydrogène.

Pour cela, dans des tubes de verre secs, nous avons introduit du phosphore blanc. Le tube étant étiré à ses deux extrémités, on y fait passer un courant d'hydrogène pur et sec en chauffant le phosphore à 100°. Après refroidissement dans le courant gazeux, on scelle le tube en notant la pression et la température.

On constate après un certain temps d'exposition à la lumière, que les tubes se recouvrent intérieurement d'une couche rougeâtre qui cristallise lentement en arborisations.

Après plusieurs mois, les tubes sont complètement recouverts de ces cristallisations en dendrites.

Après trois ans et demi, nous avons relié une des extrémités étirée à un tube étroit plongeant dans le mercure et dans lequel on a fait le vide. La pointe effilée ayant été brisée, nous avons déterminé la pression du gaz, qui, comparée à la pression primitive, n'a pas donné de différence sensible.

Le gaz, retiré à la trompe à mercure et traité par le sulfate de cuivre, n'a pas changé de volume ; le réactif n'a pas noirci ; il n'y a donc pas de phosphore gazeux. D'ailleurs l'analyse a démontré que ce gaz était de l'hydrogène pur.

Le contenu du tube est traité par le sulfure de carbone pour dissoudre le phosphore blanc restant, puis par l'alcool absolu. Le résidu, recueilli et séché est traité suivant la méthode de Amat(1) pour la recherche de phosphore solide.

Cette méthode consiste essentiellement à chauffer dans un tube le phosphore en faisant le vide, et à absorber le phosphore par une colonne de cuivre. L'hydrogène est retiré à la trompe à mercure. Dans ces conditions nous n'avons pas trouvé trace d'hydrogène.

Dans d'autres tubes mis à l'obscurité, pendant le même temps, nous avons trouvé des cristaux volumineux, très brillants et très réfringents de phosphore blanc, mais comme dans le premier cas, pas de phosphore d'hydrogène.

1. AMAT. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXIV, p. 359, 1891.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons été conduits à conclure que la lumière solaire, à la température ordinaire, n'a aucune action sur les mélanges gazeux suivants :

Hydrogène et oxygène ;
Oxyde de carbone et oxygène ;
Oxyde de carbone et hydrogène ;
Cyanogène et hydrogène ;
Éthylène et oxygène ;
Éthylène et hydrogène ;
Acétylène et oxygène ;
Acétylène et hydrogène ;

soit en présence ou en l'absence d'humidité, et quel que soit le rapport des volumes des deux gaz considérés.

De plus, pour l'hydrogène et l'oxygène, la présence d'un corps très avide d'eau (produit de la réaction $H^3 + O = H^3O$) tel que l'anhydride phosphorique, n'entraîne pas de commencement de réaction, même après trois années d'exposition à la lumière.

Nous avons ensuite démontré que l'hydrogène ou

l'oxyde de carbone étaient transformés en eau ou en acide carbonique par l'ozone, que cette réaction était, dans les deux cas, rendue plus rapide par la présence d'humidité, enfin que la lumière activait l'oxydation en favorisant la destruction de l'ozone, l'hydrogène ou l'oxyde de carbone ne se combinant qu'à l'atome d'oxygène libre naissant. Nous avons démontré que la vitesse d'oxydation de ces deux gaz était sensiblement la même que la vitesse de destruction spontanée de l'ozone dans les mêmes conditions de température, de pression et de lumière, et que par conséquent cette oxydation n'est pas directe.

Nous avons reconnu que l'anhydride sulfureux sec est décomposable à la lumière en soufre et anhydride sulfurique, et qu'en présence d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, il ne se forme ni eau, ni acide hydrosulfureux, ni acide sulfhydrique, ni oxsulfure de carbone, ni acide carbonique, du moins, pour ce dernier, en quantité dosable.

Cependant, lorsque l'anhydride sulfurique se trouve en excès en présence d'oxyde de carbone, il y a production notable d'acide carbonique, avec réduction de l'anhydride sulfurique en anhydride sulfureux ; cette réaction a lieu aussi bien à l'obscurité qu'à la lumière, mais dans ce dernier cas, elle est suivie de la décomposition de l'anhydride sulfureux, comme nous l'avons reconnu précédemment.

Enfin, étudiant l'action de l'hydrogène sec sur le phosphore blanc, nous avons montré la non-formation de phosphures d'hydrogène, aussi bien à la lumière qu'à

l'obscurité ; il ne se produit, à la lumière seulement, que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge cristallisé.

Parmi les réactions que nous avons étudiées, quelques-unes sont réalisables sous l'influence de la chaleur.

La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène commence à 180° et elle devient explosive vers 840°.

L'oxyde de carbone et l'oxygène donnent déjà de l'acide carbonique à 193° (0,13 %, Hélier) ; le mélange s'enflamme à 650°.

On obtient de l'acide cyanhydrique en chauffant dans un tube à 500-550°, le cyanogène et l'hydrogène.

L'acétylène et l'hydrogène, à température élevée, donnent une petite quantité d'éthylène accompagnée des produits de polymérisation de l'acétylène.

De même au rouge naissant, l'éthylène fournit en présence d'hydrogène, de l'hydrure d'éthylène.

L'anhydride sulfureux se dédouble au rouge en soufre et anhydride sulfurique. A cette température il est aussi réduit par l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

On voit donc qu'il n'existe aucune relation entre les réactions provoquées par la chaleur et celles déterminées par la lumière solaire.

Les mélanges d'hydrogène ou d'oxyde de carbone et d'oxygène, donnant lieu à un commencement de combinaison à une température relativement basse, sont, au contraire, stables à la lumière solaire, même après plusieurs années. Il en est de même des mélanges de cya-

nogène et d'hydrogène et des mélanges d'acétylène ou d'éthylène avec l'hydrogène ou l'oxygène.

L'anhydride sulfureux est décomposable sous l'influence de la chaleur comme sous l'influence de la lumière.

La combinaison directe du phosphore et de l'hydrogène n'est déterminée ni par la chaleur, ni par la lumière.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
HISTORIQUE	12
<i>Action de la lumière sur certains mélanges gazeux.</i> . . .	20
a) Appareils	22
b) Dessiccation et introduction des gaz dans les appa- reils	23
c) Détermination des pressions	29
Résultats de chaque cas particulier.	
1) Hydrogène et oxygène	35
2) Oxyde de carbone et oxygène	40
3) Oxyde de carbone et hydrogène	44
4) Cyanogène et hydrogène.	46
5) Ethylène et oxygène	48
6) Ethylène et hydrogène	50
7) Acétylène et oxygène.	52
8) Acétylène et hydrogène	55
<i>Action de la lumière sur l'hydrogène ou l'oxyde de car- bone en présence d'ozone</i>	58
1) Oxyde de carbone et ozone.	60
Titration de l'oxygène ozonisé	63
Oxyde de carbone en présence d'excès d'ozone. . . .	69
Oxyde de carbone en excès en présence d'ozone . . .	71
2) Hydrogène et ozone	79
<i>Sur la décomposition de l'ozone à la lumière et à l'obs- curité</i>	93

<i>Applications à l'hydrogène et à l'oxyde de carbone atmosphériques</i>	99
<i>Action de la lumière sur l'anhydride sulfureux sec . . .</i>	102
1) En présence d'hydrogène	103-110
2) En présence d'oxyde de carbone	112
3) Anhydride sulfureux seul.	108
<i>Action de la lumière sur l'oxyde de carbone en présence d'anhydride sulfurique.</i>	114
<i>Dosage de l'anhydride sulfureux.</i>	117
<i>Action de la lumière sur le phosphore blanc en présence d'hydrogène.</i>	122
CONCLUSIONS	124

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RÉSISTANCES ET DEGRÉ D'IONISATION DES SOLUTIONS SALINES

Vu et approuvé :

Paris, le 7 avril 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

PAUL APPELL

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

L. LIARD

